

Weise, Katrin

Untersuchungen an einer Laboranlage und einer  
Pilotanlage zur biologischen Cyanidelimination

## Bachelorarbeit

HOCHSCHULE MITTWEIDA

---

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES

Fakultät Mathematik/Naturwissenschaften/Informatik

Chemnitz, 2010

Weise, Katrin

Untersuchungen an einer Laboranlage und einer  
Pilotanlage zur biologischen Cyanidelimination

eingereicht als

**Bachelorarbeit**

an der

**HOCHSCHULE MITTWEIDA**

---

**UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES**

**Fakultät Mathematik/Naturwissenschaften/Informatik**

**Chemnitz, 2010**

Erstprüfer: Prof. Dr. rer. nat. Petra Radehaus

Zweitprüfer: Dipl. Biol. Jens Mählmann

Vorgelegte Arbeit wurde verteidigt am: 13.12.2010

Weise, Katrin:

Untersuchungen an einer Laboranlage und einer Pilotanlage zur biologischen Cyanidelimination. – 2010. – 68 S. Chemnitz, Hochschule Mittweida – University of Applied Sciences,

Fakultät Mathematik/Naturwissenschaften/Informatik, Bachelorarbeit

## Kurzreferat

Die Flammkaschierung ist ein wichtiger Bereich in der Textilindustrie. Durch die unerwünschte Freisetzung von Cyanverbindungen stellen die Produktionsvorgänge der Flammkaschierung jedoch eine erhebliche Umweltbelastung dar. Damit der vom Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit angegebene Grenzwert für Cyanverbindungen eingehalten werden kann, sind Abluftreinigungsverfahren zu entwickeln.

Im Rahmen dieser Bachelorarbeit wurden weiterführende Untersuchungen im Bereich der mikrobiellen Cyanidelimination durchgeführt. Ein Ziel war es, Systemverluste bei Laborversuchen zu minimieren, um Aufschlüsse über den eigentlichen mikrobiologischen Abbau von Cyanid geben zu können.

In einem einwöchigen Sterilansatz, welcher mit destilliertem Wasser durchgeführt wurde, konnten zwischen 90 % und 100 % an Cyanid wiedergefunden werden.

Die Versuche mit Nährlösung zeigten Wiederfindungswerte zwischen 40 % - 60 %.

Zum anderen wurde die Substratverwertung der Mikroorganismen an Pilot- und Großanlagen untersucht, um Aussagen über Wechselwirkungen zwischen den Substanzen wie Ammonium, Nitrat, Phosphat und Fruktose treffen zu können.

Hierbei wurde gezeigt, dass in den Pilotanlagen keine Nitrifikanten enthalten waren.

## Danksagung

Die angefertigte Bachelorarbeit wurde am Sächsischen Textilforschungsinstitut e. V. in Chemnitz in der Zeit vom 01.07. bis 23.10.2010 durchgeführt. Diese Ausarbeitung erfolgte im Rahmen des Projekts „Abluftbehandlung“, wobei es sich um Untersuchungen zur Minimierung von cyanidhaltigen Abluftemissionen mittels biologischer Verfahren handelt.

Die Betreuung erfolgte durch Frau Professor Radehaus an der Hochschule Mittweida und durch Herrn Diplom-Biologen Jens Mählmann vom Sächsischen Textilforschungsinstitut e. V. in Chemnitz.

Bei Frau Prof. Radehaus bedanke ich mich außerordentlich für die sehr gute Betreuung in Form der Bereitstellung von Labor- und Lehrmaterial und für die Beratung und Diskussion bei Problemen.

Herrn Dipl. Biologen Jens Mählmann danke ich im besonderen Maße für die hervorragende Hilfestellung bei Fragen und ebenso für die vielen Anregungen bei der Durchführung meiner Versuche.

Bei Herrn Dipl. Ing. Marco Sallat möchte ich mich recht herzlich bedanken für die Beantwortung meiner Fragen und der Hilfestellung im Labor.

Bei Herrn M. Sc. René Kretschmer bedanke ich mich insbesondere für die Bereitstellung von Labormaterial für die Versuchsdurchführungen.

Bei meinen Eltern und Großeltern bedanke ich mich ganz besonders für die seelische und moralische sowie finanzielle Unterstützung während meines Studiums.

# Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung.....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Grundlagen.....</b>	<b>5</b>
2.1	Geschichtlicher Hintergrund .....	5
2.2	Stand der Technik bei Textilveredlungsfirmen und Flammkaschieranlagen..	7
2.3	Biorieselbetteaktor.....	8
2.4	Stoffwechselaktivitäten .....	9
2.4.1	Mikrobieller Stoffwechsel .....	9
2.4.2	Atmungsprozesse .....	10
2.4.3	Biologischer Abbau von Cyanid .....	12
2.5	Sauerstoffzehrung und Messprinzip .....	13
<b>3</b>	<b>Material und Methoden .....</b>	<b>16</b>
3.1	Materialien .....	16
3.2	Herstellung von Probegas .....	21
3.3	Titrimetrische Cyanidbestimmung .....	21
3.4	Laborreaktor .....	22
3.4.1	Aufbau .....	22
3.4.2	Durchführung .....	23
3.5	Pilotreaktoren/ Großanlagen .....	26
3.5.1	Aufbau .....	26
3.5.2	Probenahme .....	30
3.6	Zehrungsmessung/ Substratverwertung.....	33
<b>4</b>	<b>Ergebnisse.....</b>	<b>35</b>
4.1	Laborreaktor .....	35
4.2	Pilotreaktoren/ Großanlagen .....	41
4.2.1	Zuckerdosierung/ pH-Wert.....	41
4.2.2	Sauerstoffzehrung/ Substratverwertung.....	42
<b>5</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>52</b>
5.1	Laborreaktor .....	52

5.2	Pilotreaktoren/ Großanlagen .....	56
5.2.1	Zuckerdosierung/ pH-Wert.....	56
5.2.2	Sauerstoffzehrung/ Substratverwertung.....	57
<b>6</b>	<b>Zusammenfassung .....</b>	<b>62</b>
<b>7</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>64</b>
<b>8</b>	<b>Selbstständigkeitserklärung .....</b>	<b>68</b>

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Reaktionsgleichung für Polyurethanentstehung [1].....	1
Abbildung 2: Schema der Atmungskette durch das Cyanid-Ion [4].....	3
Abbildung 3: Wachstum der Weltbevölkerung und der Baumwoll- und Synthesefaserherstellung [7] .....	5
Abbildung 4: Historische Übersicht über die Produktion der deutschen Textilveredlungsindustrie [7] .....	6
Abbildung 5: Schematischer Aufbau des Biorieselbettektors [10] .....	9
Abbildung 6: Übersicht der Einteilung von Bakterien in physiologische Kriterien [11] .. .....	11
Abbildung 7: Darstellung der OD als Maß für das Biomassenwachstum bei einer bestimmten Cyanidkonzentration [16] .....	12
Abbildung 8: Sensorkopf [19].....	15
Abbildung 9: Messverlauf des Sensorkopfes [19].....	16
Abbildung 10: Schematischer Aufbau des Laborreaktors .....	23
Abbildung 11: Schlingseil (IBC I) ohne Biofilmbewuchs .....	27
Abbildung 12: Darstellung des Schlingseilmaterials mit deutlichem Biofilmbewuchs	28
Abbildung 13: Granulat ohne Biofilmbewuchs .....	28
Abbildung 14: Mischfüllung aus Langfasergranulat und Pallringen im “Granulatreaktor“ (IBC II).....	28
Abbildung 15: Gesamtüberblick der bei C.H. Müller befindlichen Pilotanlage .....	29
Abbildung 16: Vorrichtung zur tropfenweisen Zuckerdosierung.....	31
Abbildung 17: Vorrichtung zum Ausstreifen von Cyanid aus gefärbten Umlaufwasser .....	32
Abbildung 18: Übersicht zur BSB-Bestimmung [19] .....	33
Abbildung 19: Zehrungsmessung mit Hilfe des Sensomat-System Aqualytic im Thermostatschrank .....	34
Abbildung 20: Messwerte des Sterilansatzes mit deionisiertem Wasser .....	36

Abbildung 21: Prozentuale Massenbilanz des Cyanid-Verlustes und der Cyanid-Wiederfindungsrate in Waschlösung "1" und deionisiertem Wasser ..	37
Abbildung 22: Messwerte des Sterilansatzes mit Nährlösung .....	38
Abbildung 23: Prozentuale Massenbilanz des Cyanid-Verlustes und der Cyanid-Wiederfindungsrate in Waschlösung "1" und in der Nährlösung .....	39
Abbildung 24: Statistische Auswertung des Parallelansatzes mittels eines Box-Plots . .....	40
Abbildung 25: pH-Wert-Verlauf im Umlaufwasser des Schlingseilreaktors.....	41
Abbildung 26: Auswertung der Sauerstoffzehrung vom Schlingseilreaktor .....	43
Abbildung 27: Auswertung der Sauerstoffzehrung vom Granulatreaktor .....	45
Abbildung 28: Auswertung der Sauerstoffzehrung des Umlaufwassers der Firma C.H. Müller .....	47
Abbildung 29: Auswertung der Sauerstoffzehrung des Umlaufwassers der Firma VOWALON.....	49
Abbildung 30: Auswertung des Ansatzes zur Ermittlung von Nitrifikanten in den jeweiligen Umlaufwässern.....	50
Abbildung 31: Verlauf einer üblichen BSB-Kurve [19] .....	57

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Übersicht über die Ergebnisse der optischen Dichte des Mediumansatzes zur Nitrifikantenbestimmung .....	51
--	----



## Abkürzungsverzeichnis

(Abkürzungsverzeichnis enthält nur Abkürzungen, die nicht im SI-System und Duden aufgeführt sind)

STFI	Sächsisches Textilforschungsinstitut e.V. an der TU Chemnitz
TA	Technische Anleitung
OD	Optische Dichte
BSB	Biochemischer Sauerstoffbedarf
CSB	Chemischer Sauerstoffbedarf
MF	Mikrofiltration
NF	Nanofiltration
RO	Reverse Osmosis (Umkehrosmose)
UF	Ultrafiltration
ATP	Adenosintriphosphat
ADP	Adenosindiphosphat
DNA	Desoxyribonukleinsäure
RNA	Ribonukleinsäure
PES	Polyethersulfon
KS-7D	Mischkultur aus <i>Cupriavidus basilensis</i> und <i>Cupriavidus eutrophus</i>

# 1 Einleitung

In der Automobilindustrie spielen Sitzbezüge eine wichtige Rolle. Dabei sollen Qualität und Komfort gewährleistet werden. Ein wesentlicher Produktionsschritt zur Herstellung dieser Bezüge ist die Flammkaschierung.

Speziell bei der Flammkaschierung handelt es sich um ein Verfahren, bei dem Schaumstoffbahnen mittels offener Flamme mit einer textilen Warenbahn verbunden werden. Die Flamme dient zum Anschmelzen der Schaumoberflächen beispielsweise von Polyurethanschäumen. Die oberflächlich angeschmolzenen Schaumstoffe können nachfolgend mit anderen textilen Stoffen verpresst werden. Beim Anschmelzen der Schaumstoffoberfläche durch die offene Flamme entstehen bis zu 0,5 mm tiefe Abbrände an den Schaumstoffbahnen.

Die Verarbeitung von PUR-Schäumen führt zur Entstehung des hochtoxischen Stoffes Blausäure, da zu den Hauptkomponenten Polyisocyanat und Polyol gehören. Bei Polyisocyanaten handelt es sich um chemische Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff aufgebaut sind.

Bei den Polyolen versteht man viskose Flüssigkeiten, die als chemisches Merkmal die Hydroxygruppe besitzen. [1]

Durch Reaktion von Polyisocyanat mit Polyol entsteht Polyurethan (siehe Abbildung 1).

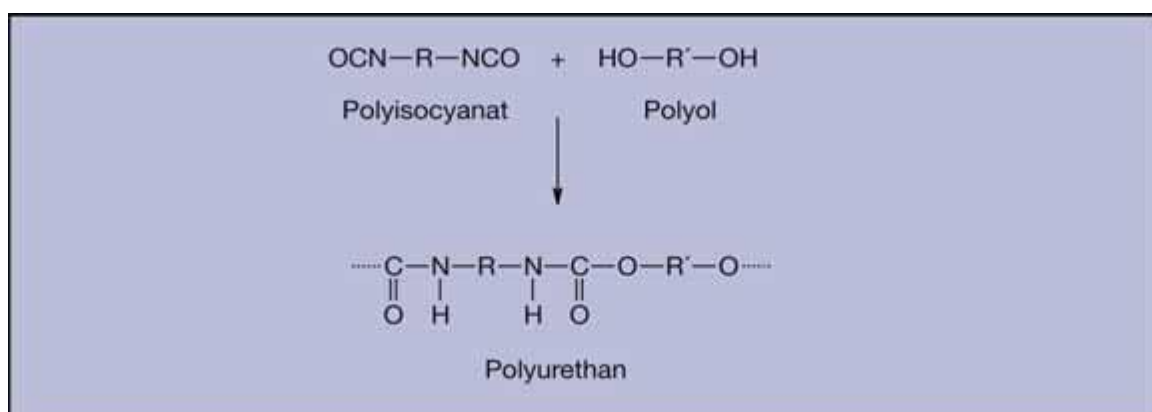


Abbildung 1: Reaktionsgleichung für Polyurethanentstehung [1]

Die durch das Abflammen dieser PUR-Schäume entstehende Blausäure zählt zu den giftigsten, uns bekannten Substanzen. Dabei handelt es sich um eine farblose bis leicht gelbliche und extrem schwache Säure, die wasserlöslich ist und einen Geruch nach Marzipan aufweist.

Bei Reaktion der Säure mit Wasser, entsteht durch Dissoziation das Cyanid-Ion ( $\text{CN}^-$ ), welches das Salz der Blausäure ist und Hydroniumionen. Die Schwäche der Säure ist auf das Wasserstoffatom zurückzuführen, welches in der Lage ist, ein Proton abzugeben.

Beim Einatmen von Cyanwasserstoffgas kann es zum Tod der Zellen kommen, welcher durch die Anlagerung des Giftes an die Eisen(III)cytochromoxidase und anschließend zur Hemmung der Sauerstoffübertragung vom Hämoglobin auf das Gewebe verursacht wird (Abbildung 2) [2].

Das Cyanid-Ion bindet an das dreiwertige Eisen, das in einem Hämring gebunden ist. Dieser aus Hämen bestehende Ring stellt eine Komplexverbindung dar, welcher zu den wichtigsten Elementen der Atmungskette gehört. Die komplexe Bindung liegt als prosthetische Gruppe in den Cytochromen vor, die unter anderem zur Übertragung von Elektronen auf den Sauerstoff zuständig sind. Unter prosthetischen Gruppen versteht man gebundene Nicht-Eiweiß-Komponenten, die fest an ein Protein gebunden sind und eine katalytische Wirkung besitzen.

Zudem sind die Cytochrome in viele Gruppen, beispielsweise in a,  $a_3$ , b, c und o zu differenzieren. Diese Gruppen unterscheiden sich bezüglich ihrer Absorptionsspektren und ihrer Redoxpotentiale.

Dadurch kann es zu unterschiedlichen Reaktivitäten gegenüber verschiedenen Liganden, wie zum Beispiel Kohlenmonoxid, Cyaniden und Sauerstoff kommen. [3]  
Folge ist die Hemmung der Atmungskette und die damit verbundene Versorgung der Zellen mit Sauerstoff. Auf Grund der Kopplung der Cyanid-Ionen an das dreiwertige Eisen weisen Menschen, die eine Blausäurevergiftung erleiden, eine rosa Verfärbung auf, da das venöse Blut seine hell rosa Farbe behält. [4]

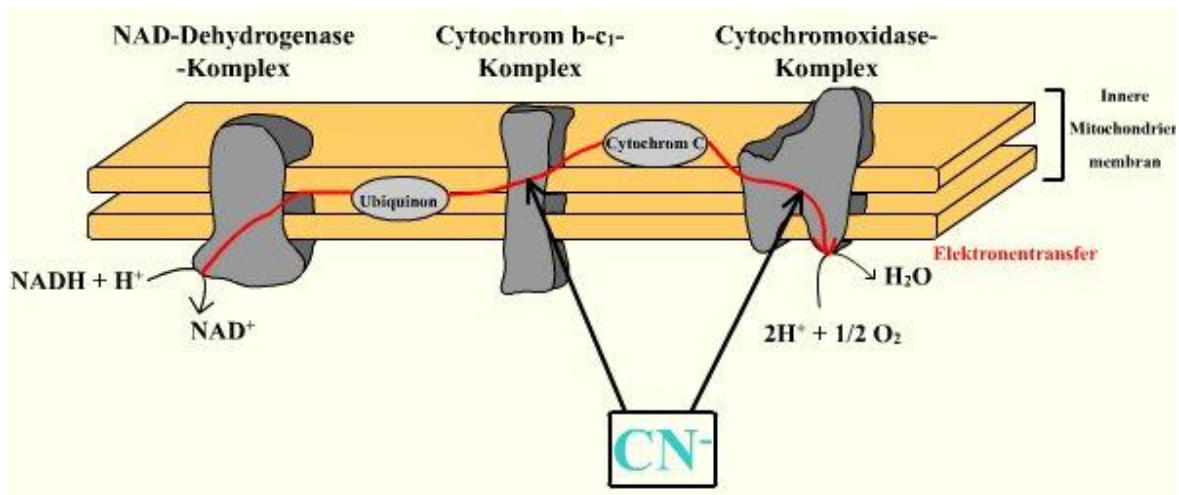


Abbildung 2: Schema der Atmungskette durch das Cyanid-Ion [4]

Die inhalative letale Dosis für den Menschen liegt bei 400 mg/m<sup>3</sup> innerhalb von zwei Minuten.

In der Medizin wird HCN als Antidot bei Thalliumvergiftungen eingesetzt oder zum Auslaugen von Gold verwendet. Außerdem kann diese Substanz über das Andrussow-Verfahren, wobei ein Gemisch von Methan und Ammoniak unter Luftsauerstoff zu Cyanwasserstoffsäure und Wasser oxidiert, hergestellt werden. Des Weiteren entsteht diese Verbindung auch bei der Verbrennung von stickstoffhaltigen Kunststoffen (Polymeren). Bei diesem Vorgang tritt Cyanid als unerwünschtes Nebenprodukt auf. [5]

Sehr lange sind bei Produktionsprozessen anfallende giftige Dämpfe ohne jegliche Beachtung über eine Abluftanlage in die Umwelt geleitet worden.

Doch die seit 1986 existierende Technische Anleitung (TA Luft) hat seit 2002 den Grenzwert für Cyanwasserstoff gesenkt. Diese Substanz unterliegt gegenwärtig der Klasse II des Bundes-Immissionsschutzgesetzes (für gasförmige, anorganische Stoffe) des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit vom 24. Juli 2002. HCN ist in dieser Klasse mit einem Konzentrationsgrenzwert im Abgas von 3 mg/m<sup>3</sup> angegeben und seit 2007 genauestens einzuhalten. [6]

Bei den Flammkaschierfirmen C.H. Müller GmbH und VOWALON Beschichtung GmbH wird ein biologisches Verfahren zur Elimination von Cyaniden eingesetzt bzw. wird anhand des Forschungsprojektes des STFI die Effektivität eines biologischen Abluftreinigungsverfahrens untersucht.

In dieser Arbeit war es demzufolge das Ziel, die Cyanidelimination in einem neu entwickelten Laborreaktor und an bereits bestehenden Pilotanlagen weiterführende Untersuchungen durchzuführen.

Speziell bei den Pilotanlagen sind Untersuchungen hinsichtlich der Sauerstoffzehrung durchgeführt worden, um Aussagen über Bakterienarten und Substratverwertungen treffen zu können.

Um die Leistung der Biologie abschätzen zu können, musste zunächst ermittelt werden, wie viel der in das System eingetragener Substanz ohne biologischen Umsatz sich wiederfinden ließ. Dazu wurden Sterilversuche durchgeführt. Als Systemverlust wurde die Differenz zwischen eingetragener und wiedergefundener Substanz im Sterilversuch bezeichnet. Damit setzt sich der Systemverlust aus Verlusten durch Probenahmeverfahren, Adsorptionen, physikochemische Reaktionen zusammen.

Hinsichtlich des Laborversuches war es das Ziel, die Ursache für Systemverluste herauszufinden und zu minimieren, die schon bei früheren Versuchen aufgetreten waren.

Als Hauptfaktor für Systemverluste wurde das bisherige Probenahmeverfahren, bei dem das Laborsystem komplett geöffnet und Proben entnommen worden sind, angenommen. Somit entwich vermutlich Gas in undefinierbarer Menge und es konnte nicht geklärt werden, ob der Blausäureabbau vollständig den Mikroorganismen zuzuschreiben war.

An die Laborversuche mit dem überarbeiteten und erweiterten Versuchsaufbau wurde die Erwartung geknüpft, mindestens 90 % der ausgestrippten Blausäure wiederzufinden.

## 2 Grundlagen

### 2.1 Geschichtlicher Hintergrund

Eine entscheidende und zentrale Rolle im Bezug auf die menschliche Entwicklung spielt die Textilindustrie. Die Tendenz seit Beginn des 19. Jahrhunderts ist mit einem exponentiellen Wachstum dargestellt (siehe Abbildung 3).

Wie in Abbildung 3 zu erkennen ist, stieg mit zunehmender Bevölkerung auch die Produktion an Baumwolle und Synthefasern. Somit stellt die Textilindustrie eine wichtige Rolle im Bereich der produzierenden Industrie dar.

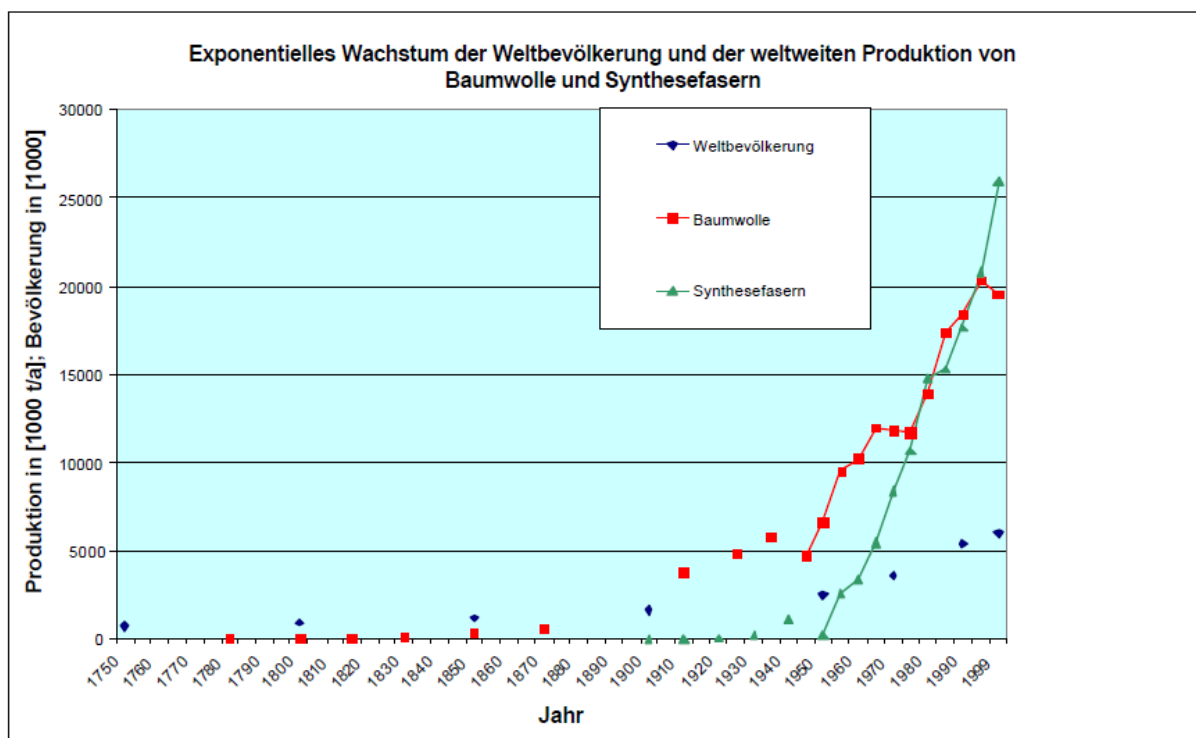


Abbildung 3: Wachstum der Weltbevölkerung und der Baumwoll- und Synthefaserherstellung [7]

Wesentliche Aufgaben in der textilen Kette nehmen hierbei die Bereiche der Textilveredlung und Flammkaschierung ein. [7]

Bei der Textilveredlung handelt es sich um ein Verfahren, bei dem die Textilerzeugnisse, die Vorgehensweisen in der Chemie und der Mechanik vereint werden. Dabei ist der Vorgang in mehrere Schritte einzuteilen.

Zur ersten Stufe gehört die Vorbehandlung, bei dem zum einen die Kontrolle der Qualität der Rohware erfolgt, ebenso gehört das Waschen, Spannen, Dämpfen und/ oder Färben dazu. Bei dem zweiten Schritt handelt es sich um die Ausrüstung mit Hilfe von Textilausrüstern, welche Unternehmen darstellen, in denen die Veredlung stattfindet. Zu dieser Ausrüstung ist beispielsweise das Imprägnieren, die Beschichtung, diverse Flammhemmungen oder die Warenschau zu verstehen. [8]

In Abbildung 4 ist die Entwicklung der deutschen Textilveredlung von 1989 bis 1999 dargestellt.

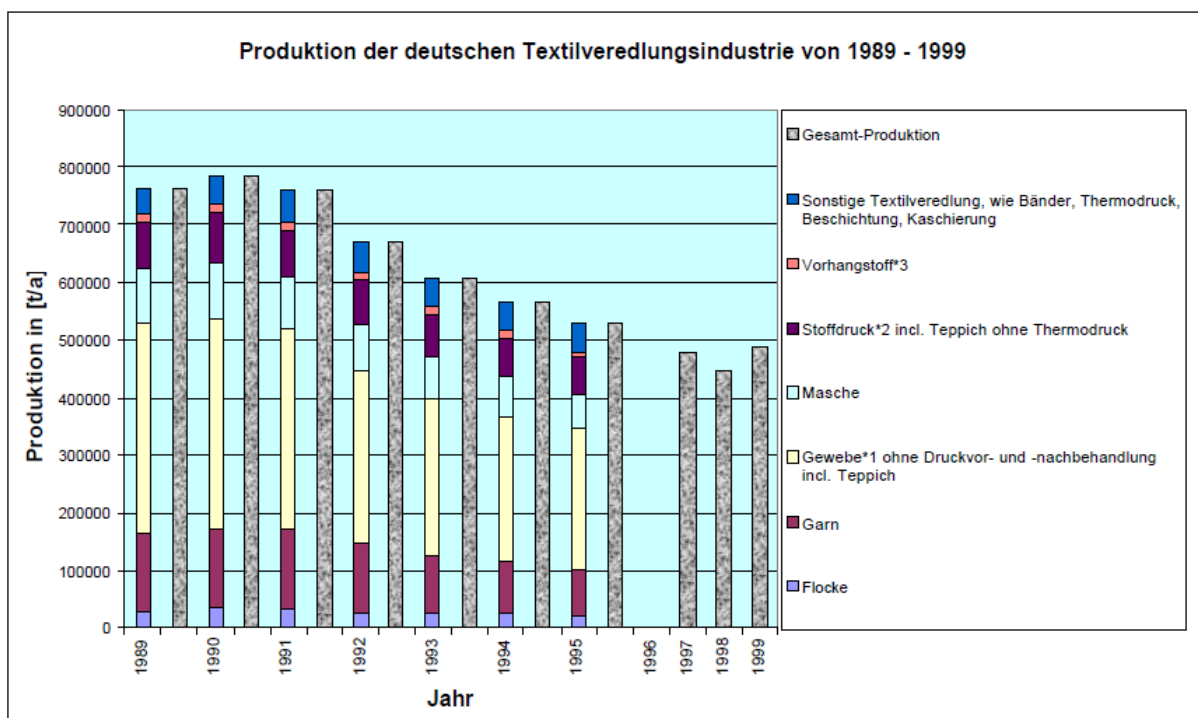


Abbildung 4: Historische Übersicht über die Produktion der deutschen Textilveredlungsindustrie [7]

In den Veredlungsverfahren werden Hilfsmittel wie beispielsweise Salze, Komplexbildner oder Waschmittel eingesetzt, die als Grundchemikalien gelten. Diese Chemikalien gelangen entweder in das Abwasser, in die Abluft oder werden physikalisch/ chemisch auf den Textilgebilden fixiert. Der Verbrauch an solchen Chemikalien oder Farbstoffen liegt weltweit bei 204.000 t bzw. 13.000 t.

## **2.2 Stand der Technik bei Textilveredlungsfirmen und Flammkaschieranlagen**

Bei den Flammkaschier- und Textilveredlungsprozessen kommt es zu starken Abbränden und somit zu Umweltverschmutzungen, wie beispielsweise Staubproblematiken oder zu Entstehungen toxischer Substanzen. Darüber hinaus können Gefahren für Mensch und Tier entstehen. Es ist daher wichtig, Verfahren zu entwickeln, bei denen die Abluft gereinigt werden kann.

Nach einer Recherche bei Textilveredlungs- und Flammkaschierfirmen kann die Abluftreinigung in drei Grundverfahren eingeteilt werden. Bei den Textilveredlungsfirmen werden physikalische und chemische Prozesse zur Reinhaltung der Luft eingesetzt. Im Bereich der Flammkaschierung werden biologische Abluftreinigungsverfahren eingesetzt.

### Physikalische Vorgehensweise

Zum einen gibt es das physikalische Verfahren, bei der die Abluft über einen Wärmetauscher gelangt und anhand von Wasserzerstäubung gereinigt wird. Ebenso gibt es Kondensationsverfahren, bei denen über ein Sprühsystem frisches Wasser vom obigen Reaktorbereich im Gegenstromprinzip gesprüht wird.

Andere Verfahren laufen über Filtersysteme, bei denen die Abluft erst abgekühlt wird und dann in einen Schlauchfilter überführt und automatisch über Klopfsysteme gereinigt wird.

### Chemische Vorgehensweise

Zum anderen finden sich Abluftreinigungsverfahren in der Chemie. Hierbei ist die Rauchgasreinigung zu nennen, bei der über Kompressoren Natriumhydroxid-haltiges Vorbehandlungswasser angesaugt wird und in einen bestimmten Reaktorbereich gelangt. Danach wird das zu reinigende Rauchgas eingedüst, damit aus Kohlendioxid und Natronlauge das Natriumkarbonat entsteht.

### Biologische Vorgehensweise

Bei den biologischen Reinigungsverfahren handelt es sich um den Einsatz von Mikroorganismen, welche die toxischen Substanzen, wie zum Beispiel Blausäure, durch ihren Metabolismus in weniger giftige Stoffe umwandeln. Bei den bereits



genannten Firmen C.H. Müller und VOWALON werden diese biologischen Verfahren angewendet.

## **2.3 Biorieselbettreaktor**

Bei einem Biorieselbettreaktor handelt es sich um eine Kombination eines Biofilters und eines Biowäschers zur biologischen Abwasser- oder Abgasreinigung. Das in dem Bioreaktor enthaltene Trägermaterial besteht aus inertem Material, wie beispielsweise aus synthetischen Stoffen und ist notwendig zur Absorption der aus dem Zulaufstrom stammenden Schad- und/ oder Geruchsstoffen. Die in dem Filtermaterial immobilisierten Mikroorganismen werden somit mit der Abluft umströmt und bauen die toxischen Stoffe in nicht toxische Substanzen ab und dabei wird neue Biomasse gebildet.

In diesen Biorieselbettreaktoren werden die Schadstoffe und Geruchsstoffe mit hinreichender Geschwindigkeit und durch den Einsatz von Mikroorganismen, zu niedermolekularen Substanzen wie Kohlendioxid und Wasser abgebaut [9]. Ebenso werden toxische Verbindungen zu nicht toxischen Substanzen bzw. geruchsintensive zu geruchsneutralen Verbindungen abgebaut. Die dann von Schad- bzw. Geruchsstoffen befreite Luft gelangt als Reinluft in die Umwelt.

Die notwendigen Nährstoffe und die Feuchtigkeit werden über einen Berieselungsvorgang zugeführt.

Vorwiegend findet sich der Einsatz dieser Anlagen zur Reinigung von Lebensmittelabwasser, in der Futtermittelindustrie, bei der Fischzucht oder bei Industrieabwässern wie beispielsweise im Bereich der Flammkaschierung. [10]

In Abbildung 5 ist der schematische Aufbau eines Biorieselbettreaktors dargestellt.

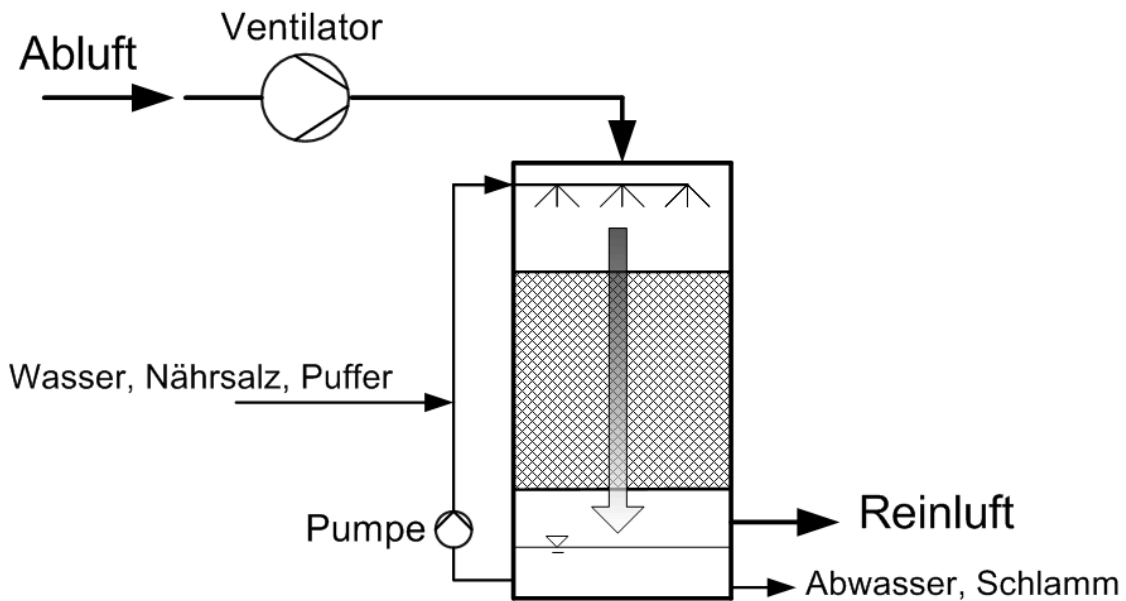


Abbildung 5: Schematischer Aufbau des Biorieselbettreaktors [10]

## 2.4 Stoffwechselaktivitäten

### 2.4.1 Mikrobieller Stoffwechsel

Organismen benötigen sowohl in der Ruhephase als auch in ihrer Wachstumsphase Energie. Diese Energie ist wichtig zur Erhaltung des Lebenszustandes aber auch zum Wachstum bzw. zur Neusynthese ihrer Zellbestandteile. [11]

Der Stoffwechsel ist in Energiequelle und Kohlenstoffquelle zu untergliedern.

Die Energie ist die zum Teil wichtigste Größe im Stoffwechsel. Um diese zu erhalten, nehmen die meisten Mikroorganismen organische Stoffe auf, wie zum Beispiel Fructose, die als Energie- und Kohlenstoffquelle dient. [12]

Der Stoffwechsel wird in die Bereiche des aufbauenden (Anabolismus), des abbauenden (Katabolismus) und des wachsenden Prozesses unterteilt, wobei der Anabolismus und Katabolismus in der Zelle gleichzeitig stattfinden.

Im abbauenden Prozess werden große und komplexe energiereiche Nährstoffmoleküle, wie Kohlenhydrate, Proteine und/ oder Lipide zu kleineren und energieärmeren Molekülen umgesetzt. [11]

Bei diesem Prozess entsteht als Endprodukt und Speicherstoff das energiereiche Adenosintriphosphat (ATP), welches durch eine energiegebende Reaktion von Adenosindiphosphat (ADP) und Phosphat gebildet wird.

Adenosintriphosphat hat eine zentrale Rolle im Stoffwechsel, da es immer als Energieüberträger benötigt wird und gebildet werden muss. Der Zucker wird in Adenosintriphosphat (ATP), Kohlendioxid und Wasser umgewandelt. Das ATP dient somit zur Energiebereitstellung.

Für den aufbauenden Teil des Stoffwechsels, den Anabolismus, werden die durch den Katabolismus erstellten Bausteine bereitgestellt. In diesem Abschnitt findet, mit Hilfe der zuvor gebildeten Energie die Synthese statt, wobei sich die Zellen vergrößern. [12]

Der Vorgang des Wachstums ist ein nicht umkehrbarer Schritt des Stoffwechsels bzw. ist der Zuwachs an lebender Substanz zu verstehen.

Nicht nur der Kohlenstoff ist entscheidend für die Zellregulation sondern auch Phosphor, Stickstoff und Schwefel. Diese dienen beispielsweise zum Aufbau von Proteinen, Desoxyribonukleinsäure (DNA) oder Ribonukleinsäure (RNA). [13]

## 2.4.2 Atmungsprozesse

Der Prozess der Atmung ist ein Reaktionsvorgang, bei dem organische Substanzen mit Hilfe von Luftsauerstoff zu Kohlendioxid und Wasser oxidiert werden.

Bei der anaeroben Atmung werden Kohlendioxid und Wasser ebenso als Endprodukt der Oxidation gebildet, jedoch werden andere Elektronenakzeptoren genutzt. Diese sind beispielsweise Nitrat oder Sulfat.

Hierbei erfolgt die Übertragung von Wasserstoff auf Nitrat, Sulfat oder Kohlendioxid.

Bei der Nitratatmung wird unterschieden zwischen der Denitrifikation, bei der eine Nitratreduktion bis hin zu elementarem und gasförmigen Stickstoff entsteht und der Nitrifikation, bei der Ammonium unter hohem Sauerstoffverbrauch zu Nitrit und anschließend zu Nitrat oxidiert wird. Beispiele für Denitrifikanten sind Gattungen von *Pseudomonas*, *Paracoccus denitrificans* oder *Bacillus licheniformis*. [13]

Bei der Nitrifikation, zu denen unter anderem Vertreter der Gattungen *Nitrosobacter*, *Nitrosomonas* und *Nitrosolobus* gehören, handelt es sich um chemolithoautotrophe

Mikroorganismen, die ihre Energie durch Umsetzung anorganischer Materie gewinnen und Biomasse durch gebildetes Kohlendioxid aufbauen.

Problematisch für Gewässer ist die durch die Ammoniumoxidation entstehende Salpetersäure, die zu einer Absenkung des pH-Wertes führen kann. [14]

Außerdem wird durch diese Oxidation der Sauerstoffgehalt im Wasser stark gesenkt.

Bei den aeroben Mikroorganismen sind zwei Arten zu unterscheiden. Zum einen die mikroaerophilen, die bei vermindertem Sauerstoffgehalt leben können. Diese besitzen sauerstoffempfindliche Moleküle bzw. eine eingeschränkte Atemkapazität. Zum anderen die obligat aeroben Organismen, zu denen die meisten Arten gehören. [15]

Eine Übersicht der verschiedenen Atmungstypen ist in Abbildung 6 dargestellt.

<b>Aerobe Bakterien</b>	<b>Anaerobe Bakterien</b>
<b>Obligat aerobe Bakterien</b> benötigen in jedem Fall Sauerstoff für ihre Abbauleistungen	<b>Fakultativ anaerobe Bakterien</b> wachsen sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit von Sauerstoff
<b>Mikroaerophile Bakterien</b> benötigen Sauerstoff für ihre Abbauleistungen, tolerieren jedoch nur einen geringeren Partialdruck	<b>Obligat anaerobe Bakterien</b> wachsen nur in sauerstofffreier Atmosphäre
	<b>Aerotolerante Bakterien</b> tolerieren Sauerstoff, können ihn jedoch nicht für ihre Abbauleistungen nutzen

Abbildung 6: Übersicht der Einteilung von Bakterien in physiologische Kriterien [11]

Als eine besondere Rolle im mikrobiellen Stoffwechsel ist der Cometabolismus zu nennen. Bei diesem Prozess handelt es sich um einen Teil des Stoffwechsels, welcher zur Entgiftung der in den Organismus eingedrungenen Fremdstoffe/Schadstoffe zuständig ist. Hierbei kann der Abbau von organischen Stoffen auch stattfinden, ohne dass ein Energiegewinn für den Organismus erfolgen muss. Um diese Schadstoffe zu metabolisieren, wird ein Enzymsystem genutzt, die normalerweise energieliefernde Substanzen abbauen. [11]

### 2.4.3 Biologischer Abbau von Cyanid

Der von Wissenschaftlern am Fraunhofer Institut isolierte Stamm KS-7D, bei dem es sich um eine Mischkultur von *Cupriavidus basilensis* und *Cupriavidus eutrophus* aus der Familie der *Burkholderiaceae* handelt, ist in der Lage, Cyanid abzubauen.

Der Abbau erfolgt, indem Cyanid durch das Enzym Cyanid-Hydrolase gespalten wird und Ammoniak und Ameisensäure entsteht. Der isolierte Stamm KS-7D ist in der Lage, beide Produkte als Stickstoff- bzw. Kohlenstoffquelle zu nutzen.

Zudem ist diese Mischkultur sehr tolerant gegenüber Cyanid und verträgt Konzentrationen bis 1,4 g Cyanid/ Liter (55 mM).

Bis zu einer Konzentration von 6,5 mg/l (0,25 mM) konnte kein toxischer Effekt auf KS-7D nachgewiesen werden.

Liegt der Wert über dieser Konzentrationsgrenze ist ohne jegliches bakterielles Wachstum ein Cyanidabbau erkennbar. Sinkt die Konzentration unterhalb von 0,25 mM, setzt das Bakterienwachstum wieder ein (siehe Abbildung 7).

Bei der in Abbildung 7 dargestellten exponentiellen Wachstumsphase ist deutlich zu erkennen, dass unterhalb der 0,25 mM KCN Konzentration eine Zunahme der optischen Dichte (OD) der Biomasse erfolgt. [16]

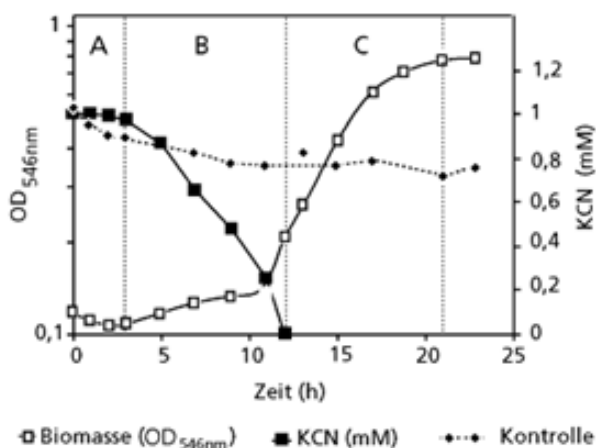


Abbildung 7: Darstellung der OD als Maß für das Biomassenwachstum bei einer bestimmten Cyanidkonzentration [16]

Zusätzlich wird aber zum Wachstum Kohlenstoff, beispielsweise aus Glucose oder Fructose, Phenolen oder organischen Säuren benötigt [16].

## 2.5 Sauerstoffzehrung und Messprinzip

Die mikrobielle Aktivität eines Mediums kann über den aeroben Umsatz von organischen und anorganischen Inhaltsstoffen abgeschätzt werden.

Dabei verbrauchen die Mikroorganismen Sauerstoff und Kohlendioxid wird gebildet. Somit kann über die Messung des Sauerstoff-Verbrauchs bzw. der Kohlendioxid-Produktion auf die Menge der vorliegenden organischen und anorganischen Inhaltsstoffe rückgeschlossen werden [17].

Bei einer aktiven Biomasse kann über die Atmungsmessung auf die Abbaubarkeit der Inhaltsstoffe rückgeschlossen werden. Diese Messmethode wird in der kommunalen Abwassertechnik genutzt, wobei über einen Zeitraum von fünf bis sieben Tagen der sogenannte biologische Sauerstoffbedarf ( $BSB_{5/7}$ ) ermittelt wird.

Um einen erhöhten Sauerstoffbedarf durch Mikroorganismen, die anorganische Substrate (z. B.  $NH_4^+$  zu  $NO_3^-$ ) oxidieren, auszuschließen, wird mit einer Zugabe von Allylthioharnstoff (ATH) die Nitrifikation gehemmt.

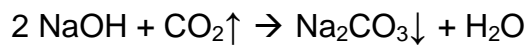
Zu den wesentlichen, den Sauerstoffzehrungsvorgang beeinflussbaren Faktoren zählen unter anderem:

- Die Art und Anzahl von Mikroorganismen
- Das Nährstoffangebot (Phosphat- und Nitrat-Gehalt)
- Der Sauerstoffgehalt
- Temperaturschwankungen
- Die Zehrungsdauer
- Lichteinwirkungen
- Toxische Substanzen
- Die Art und Fülle der biochemischen organischen Substanzen [18]

### Messprinzip

Bei dem eingesetzten Messprinzip handelt es sich um eine respirometrische Methode, welche einer Druckmessung entspricht. Dabei wird durch das Kohlendioxid, welches bei der Veratmung von Sauerstoff bei den Mikroorganismen entsteht, eine Änderung des Druckes im Sensorkopf (Abbildung 8) hervorgerufen. Diese Druckänderung beruht darauf, dass Kaliumhydroxid oder Natriumhydroxid hinzugegeben werden.

Beispielweise bei der Zugabe von Natriumhydroxid-Lösung, kommt es zu einer chemischen Reaktion mit Kohlendioxid, indem Natriumcarbonat entsteht:



Durch diese Reaktion wird das Kohlendioxid aus der Gasphase eliminiert, wobei dadurch ein Unterdruck gemessen werden kann, der infolge der Veratmung des Sauerstoffes durch die Mikroorganismen entsteht. Diese Druckänderung wird im Sensorkopf gespeichert.

Im physikalischen Sinne leitet sich die Formel für die BSB-Bestimmung vom idealen Gasgesetz ab. Der Sauerstoffpartialdruck spielt eine entscheidende Rolle, welcher in der wässrigen Phase gleich ist wie der Sauerstoffpartialdruck in der Gasphase. Damit keine Gefahr des Sauerstoffmangels in den Flaschen entsteht, wird ein Magnetrührer hinzugegeben und auf ein Magnetrührsystem gestellt. Damit ist gewährleistet, dass die Flüssigkeit in ständiger Bewegung ist. [19]



Abbildung 8: Sensorkopf [19]

Bei dem Prinzip der Druckmessung mittels des Sensorkopfes, sind drei Phasen zu unterscheiden.

Die dargestellte Adaptionsphase ist eine 60 minütige Phase, bei der keine Aufzeichnung oder Beurteilung des Druckverlaufes stattfindet. Damit sind die Mikroorganismen in der Lage, sich an die Umgebung anzupassen. In dieser Phase findet auch eine Temperaturanpassung statt, wobei Voraussetzung ist, dass die Temperatur beim Start nicht unter 15 °C liegt. Ebenso findet in dieser Stufe ein Sättigungsgleichgewicht des Wasserdampfes statt.

Nach der Adaption kommt es zur Nullung des Messsystems. Wie in Abbildung 9 zu erkennen ist, wird in einem Zeitintervall, welches 30 Minuten beträgt, der Druck gemessen. Die Messung findet aber erst statt, wenn sich die Temperatur der Probe auf 20 °C eingestellt hat und keine Druckabnahme durch eventuelle Temperaturschwankungen aufgetreten ist.

Wie weiterhin in Abbildung 9 zu erkennen ist, kann der Messverlauf optimal oder fehlerbehaftet verlaufen. Bei Kurve A handelt es sich um einen idealen Temperaturbereich von 19 bis 21 °C. Im Falle des Kurvenverlaufs wie bei B, kann es zu einer sehr langen Anpassung gekommen sein. Beispielsweise liegen die Ursachen in der zu kalten Probe ( $\leq 15$  °C).

Bei Kurve C ist das Problem einer zu warm eingesetzten Probe aufgetreten, welches bei  $\geq 21$  °C liegt. Wenn Kurvenverläufe wie bei B und C festzustellen sind, kam es zu einer Fehlmessung. [19]



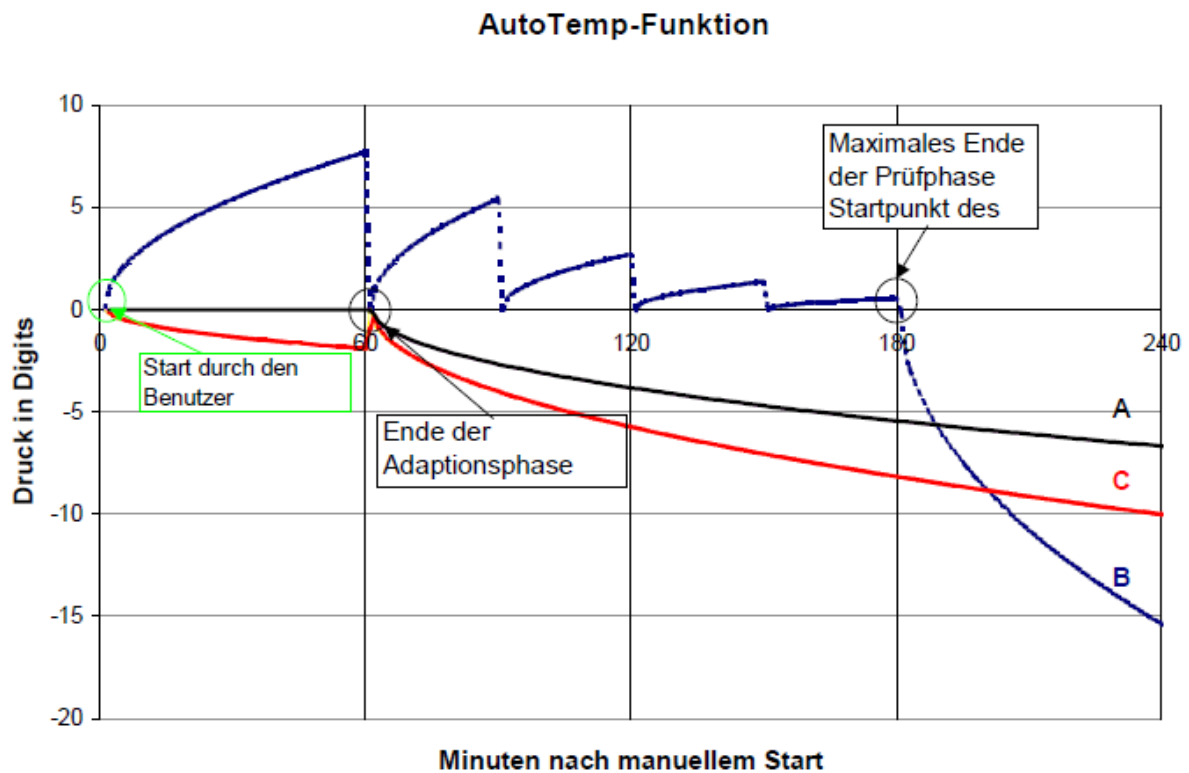


Abbildung 9: Messverlauf des Sensorkopfes [19]

### 3 Material und Methoden

#### 3.1 Materialien

Geräte:

Versuch Laborreaktor:

- |   |                      |
|---|----------------------|
| ▪ Analysenmessgerät Analytik FOSS Heraeus liqui TOC | Jena GmbH            |
| ▪ Analysenwaage CP 224 S                            | Sartorius, Göttingen |
| ▪ Autoklav (TA 300)                                 | Zirbus, Bad Grund    |
| ▪ Dreihalskolben                                    | Th. Geier, Hamburg   |
| ▪ Membranfilter (0,45µm)                            | Amchro GmbH,         |

- |  |   |
|--|---|
| ▪ Messflasche                          | Hattersheim<br>Fisher Scientific,<br>Schwerte |
| ▪ pH-Messgerät Multiline P4            | WTW, Wellheim                                 |
| ▪ Pipetten (2-10ml; 1-5ml; 100-1000µl) | Thermo Labsystems,<br>Vantaa (FI)             |
| ▪ Pipettenspitzen                      | Th. Geier, Hamburg                            |
| ▪ Pumpe MP 500                         | Behr Labortechnik,<br>Düsseldorf              |
| ▪ Rotameter                            | Porter Instruments<br>Company, USA            |
| ▪ Silikonschlauch                      | Versilic, Aachen                              |
| ▪ U-Rohr-Manometer                     | Fiebig, Berlin                                |

#### Versuch Pilot- und Großanlage:

- |   |  |
|---|--|
| ▪ Konstantstrompumpe (Gasprobennehmer) GS 312 | DESAGA, Sarstedt                           |
| ▪ Konstantstrompumpe (Gasprobennehmer) GS 450 | DESAGA, Sarstedt                           |
| ▪ Küvetten (LCK 339; LCK 350; LCK 303)        | Dr. Lange, Berlin                          |
| ▪ Logger (Temperaturmessgerät)                | Tinytag, Gemini Loggers,<br>Großbritannien |
| ▪ pH-Messgerät Multiline P4                   | WTW, Wellheim                              |
| ▪ Pipetten (2-10ml; 1-5ml; 100-1000µl)        | Thermo Labsystems,<br>Vantaa (FI)          |
| ▪ Pipettenspitzen                             | Th. Geier, Hamburg                         |

#### Versuch Sauerstoffzehrung:

- |   |                              |
|---|------------------------------|
| ▪ Brutschrank                           | Heraeus Instruments,<br>Gera |
| ▪ Drucksensorkopf Sensor-IR             | Aqualytic, Dortmund          |
| ▪ Gummiköcher                           | Aqualytic, Dortmund          |
| ▪ Magnetrührer mit Heizplatte MR 3001 K | Heidolph, Schwabach          |

- |  |                                   |
|--|-----------------------------------|
| ▪ Magnetrührer MONO                        | Variomag,<br>Oberschleißheim      |
| ▪ Pipetten (2-10ml; 1-5ml; 100-1000µl)     | Thermo Labsystems,<br>Vantaa (FI) |
| ▪ Pipettenspitzen                          | Th. Geier, Hamburg                |
| ▪ Reagenzgläser                            | Fisher Scientific,<br>Schwerte    |
| ▪ Rührplattform                            | Aqualytic, Dortmund               |
| ▪ Sensomat Scientific                      | Aqualytic, Dortmund               |
| ▪ Sensorkopf                               | Aqualytic, Dortmund               |
| ▪ Überlaufmesskolben                       | Fisher Scientific,<br>Schwerte    |
| ▪ Direct Reading Spectrophotometer DR/2000 | Hach, USA                         |

#### Chemikalien:

- |  |                                  |
|--|----------------------------------|
| ▪ Fructose                                     | Müller's Mühle,<br>Gelsenkirchen |
| ▪ Kaliumcyanid (≥ 97%)                         | Merck, Darmstadt                 |
| ▪ Kaliumdihydrogenphosphat (≥ 99,5%)           | Merck, Darmstadt                 |
| ▪ Kaliumhydroxid (45%)                         | Aqualytic, Langen                |
| ▪ Kaliumhydroxid (≥ 85%)                       | Fisher Scientific,<br>Schwerte   |
| ▪ Kupfer(II)-sulfat-Pentahydrat                | Merck, Darmstadt                 |
| ▪ Natriumhydroxid (≥ 97%)                      | Baker, Deventer (NL)             |
| ▪ Nitrifikationshemmstoff (Allylthioharnstoff) | Aqualytic, Langen                |
| ▪ Saccharose (Raffinade Zucker)                | Puda                             |
| ▪ Salzsäure (35-38%)                           | Th. Geier GmbH,<br>Renningen     |
| ▪ Schwefelsäure (≥ 95-97%)                     | Malinckrodt, Deventer<br>(NL)    |
| ▪ Silbernitratlösung                           | Feinchemie Sebnitz               |

- Wasserstoffperoxid (30%) Th. Geier, Hamburg
- Zinn(II)-chlorid-2-hydrat Riedel-de Haën AG, Seelze
- 5- (4-Dimethylaminobenzyliden)-rhodanin ( $\geq 98 \%$ ) Merck, Darmstadt

Flüssigmedien: (nach Bryniok, verändert durch Sallat)

✚ Mineralsalzlösung 1 (100fach):

- 0,59 g  $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  auf 100 ml  $\text{H}_2\text{O}$  auffüllen und autoklavieren

✚ Mineralsalzlösung 2 (100fach):

- 10 g  $\text{MgSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$
- 0,2 g Fe(III)-Citrat
- 10 ml Spurenelementlösung SL 6 auf 100 ml auffüllen und anschließend autoklavieren (das Eisen(III)-Citrat löst sich beim Autoklaviervorgang)

✚ Nährlösung bzw. Flüssigmedium

- 100ml Phosphatpuffer
- 5ml Mineralsalzlösung 1
- 5ml Mineralsalzlösung 2
- 10ml Phenollösung (200 mM)
- 10ml Kaliumzyanidlösung (100 mM) mit anschließendem Sterilfiltrieren

✚ Phosphatpuffer (500mM), pH=7,5:

- 78g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
- 18g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  auf 1000 ml  $\text{H}_2\text{O}$  auffüllen, mit NaOH auf pH 7,5 einstellen und anschließend autoklavieren

#### Spurenelementelösung

- 100 mg  $\text{ZnSO}_4 \times 7 \text{ H}_2\text{O}$
- 30 mg  $\text{MnCl}_2 \times 4 \text{ H}_2\text{O}$
- 300 mg  $\text{H}_3\text{BO}_3$
- 200 mg  $\text{CoCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$
- 10 mg  $\text{CuCl}_2 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$
- 20 mg  $\text{NiCl}_2 \times 6 \text{ H}_2\text{O}$
- 30 mg  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \times 2 \text{ H}_2\text{O}$  zu 1000 ml mit destilliertem Wasser auffüllen

#### Medium zur Anreicherung von nitrifizierenden Bakterien [20]

Zusammensetzung des Mediums:

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0,50 g
$\text{KH}_2\text{PO}_4$	0,07 g
$\text{MgSO}_4 \times 7 * \text{H}_2\text{O}$	0,05 g
$\text{CaCl}_2$	0,05 g
$\text{H}_2\text{O}$ dest.	1000 ml
pH-Wert	7,5 – 8,0
Spurenelemente-Lösung	1 ml
$\text{H}_2\text{O}$ (dest.)	ad 1000 ml
pH-Wert	7,5 – 8,0

### 3.2 Herstellung von Probegas

Nach dem Gesetz von Henry stellt sich ein Gleichgewicht zwischen der Gasphase über einer Flüssigkeit und dem Gas, welches sich in einer Flüssigkeit löst, ein. Diese Gleichgewichtseinstellung ist temperaturabhängig und hängt vom Partialdruck ab. Die Flüssigkeit absorbiert solange Gas, bis sich ein dynamisches Gleichgewicht mit der Gasphase über der Flüssigkeitsoberfläche eingestellt hat. [21]

Dieses Prinzip wurde zur Herstellung von Probegas angewandt:

Die sich in dem Dreihalskolben-Vorlagengefäß befindliche Blausäure wurde durch Lösen von 0,040 g Kaliumcyanid in 2,1 l destilliertem Wasser und anschließendem Zuführen von 1 ml Schwefelsäure (98 %) hergestellt. Durch Belüften mittels einer Pumpe, wurde der Cyanwasserstoff als Gas aus dem Vorlagengefäß ausgestrippt. Es handelte sich hierbei um eine Gleichgewichtsverschiebung genutzt, um Gase aus einer wässrigen Phase abtrennen zu können [22].

### 3.3 Titrimetrische Cyanidbestimmung

Bei der titrimetrischen Cyanidbestimmung wurde das Verfahren zur Bestimmung des Gesamtcyanids nach DIN 38 405 Teil 13 angewendet. Dies erfolgte durch Abtrennung des Cyanwasserstoffes und Bestimmung der Cyanid-Ionen mittels der Titration gegen 0,001 M Silbernitrat-Lösung. Durch Zugabe von dem Farbindikator p-Dimethylaminobenzylidenrhodanin, wurde der Titrationsendpunkt anhand der Bildung einer roten Silberverbindung des Indikators bei einem Überschuss an Silber-Ionen ermittelt. [23]

#### Berechnung der Cyanidmassenkonzentration zur Sauerstoffzehrungsbestimmung

Formel:

$$Q = \frac{[(a1 + a2) - (b1 + b2)] * f}{d * e * V}$$

wobei gilt:

- q Gesamtcyanid-Massenkonzentration der Probe in mg/l
- a<sub>1</sub> Verbrauch an Silbernitrat-Lösung der 1. Titration in ml
- a<sub>2</sub> Verbrauch an Silbernitrat-Lösung der 2. Titration in ml
- b<sub>1</sub> Zur Blindwertbestimmung - Verbrauch an Silbernitrat-Lösung der 1. Titration in ml
- b<sub>2</sub> Zur Blindwertbestimmung - Verbrauch an Silbernitrat-Lösung der 2. Titration in ml
- V Benötigtes Volumen der vorbehandelten Probe in ml
- d Divisor = 0,8
- f Faktor für 1 l Silbernitrat-Lösung – er entspricht 52 mg an Cyanid-Ionen:  
Faktor = % mg/l
- e Divisor = 0,97

[23]

### **3.4 Laborreaktor**

#### **3.4.1 Aufbau**

Bei dem Laborreaktor handelt es sich um einen Biowäscher, welcher für grundlegende Untersuchungen zur Abluftreinigung eingesetzt wurde.

Die in Bezug auf die Probenahmeteknik neu entwickelte Anlage wurde aus einer Druckluftpumpe, einem Durchflussmesser, dem Vorlagengefäß für Blausäure, einem Zweihalskolben gefüllt mit Nährlösung bzw. destilliertem Wasser, einer Filtereinheit mit enthaltenem Polypropylenmaterial, einer Schlauchquetschpumpe, zwei Waschflaschen mit Natriumhydroxid-Lösung, einer Gasspritze zum Druckausgleich und einem Ventilsystem zur Probeentnahme aufgebaut (siehe Abbildung 10).

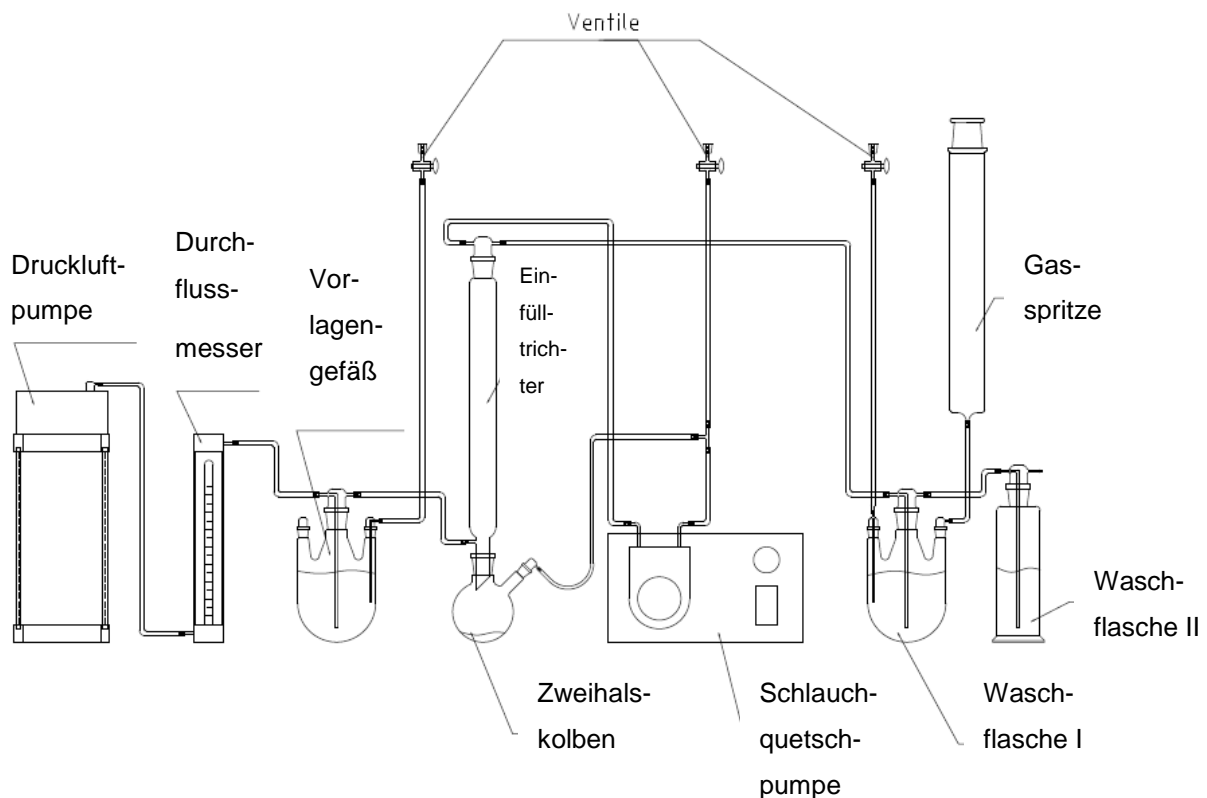


Abbildung 10: Schematischer Aufbau des Laborreaktors

### 3.4.2 Durchführung

Bei der in Abbildung 10 dargestellten Anordnung handelt es sich um den Aufbau eines Laborreaktors, welcher steril betrieben wurde.

Durch die hierbei entworfene Verbesserung der Laboranlage gegenüber den vorherigen Versuchen, wurde die Möglichkeit der Probenahme (Vorlagengefäß, Nährlösung, Waschflaschen "1" und "2") durch ein Ventilsystem gegeben. Bei den vorangegangenen Versuchen wurde das System zur Probennahme von Blausäure, Nährlösung und Natriumhydroxid-Lösung geöffnet. Beispielsweise zur Entnahme von Probe aus dem Vorlagengefäß, wurde nach dem Entfernen des Glasdeckels, direkt aus dem Vorlagengefäß mittels einer Pipette die Flüssigkeit entnommen. Mit Hilfe der neu entworfenen und gebauten Technik zur Probennahme, wurde das Öffnen des Systems vermieden und eine einfachere Handhabung gewährleistet.



Zur Entnahme der Flüssigkeiten, wurde mittels Vollpipette und Pipettierhilfe die Probe über einen Zweiwegehahn, welcher mit einem in das Vorlagengefäß und Waschflasche "1" ragenden Gummischlauch versehen ist, angesaugt und danach wieder zugeriegelt.

Vor Beginn der Versuche wurden mit Hilfe eines U-Rohr-Manometers Dichtigkeitsprüfungen durchgeführt. Somit wurde sichergestellt, dass keine Leckagen im System vorhanden waren.

Die Nachdosierung von Blausäure und von Nährlösung erfolgte ebenso durch das Öffnen der entsprechenden Ventile und Hinzufügen der Lösungen am Vorlagengefäß sowie am Nährlösungskreislauf. Zur Entnahme der Proben sowie für die Nachdosierung von Blausäure und Nährlösung war es erforderlich, den im System enthaltenen Druck auszugleichen. Dies erfolgte mittels einer Gasspritze.

Der im System enthaltene Druck wurde mittels der Gasspritze herausgezogen, da sonst die Probenahme aufgrund des „Hochdrückens“ der Flüssigkeiten aus den Zweiwegehähnen nicht möglich ist. Mit Hilfe dieser Gasspritze wurde ein Druckausgleich geschaffen, welcher vor der erneuten Inbetriebnahme der Druckluftpumpe nach der Probennahme wieder ins System gedrückt wurde.

Aus dem Vorlagengefäß mit angesäuerter (pH 2) KCN-Lösung (20 mg/l) wurde per Druckluftpumpe und Durchflussmesser, welches zur Messung und Einstellung des Gasvolumenstromes pro Zeiteinheit (5 l/h) diente, das ausgetriebene HCN über einen Schlauch zu einem Einfülltrichter, welcher einen Polypropylen-Aufwuchsträger enthielt, geleitet.

Diese Filtereinheit wurde mit einem mit Nährlösung gefüllten Zweihalskolben verbunden. Über diesen Kolben wurde mittels der Schlauchquetschpumpe der Polypropylen-Aufwuchsträger im Gegenstromprinzip berieselt. Anschließend wurde der Gasstrom zuerst in die Waschflasche "1" geleitet und das Cyanid in Natriumhydroxid-Lösung absorbiert. Im weiteren Verlauf wurde der Gasstrom in die Waschflasche "2", welche aus Sicherheitsgründen nachgeschaltet wurde, geleitet.

Der Versuch lief kontinuierlich, jedoch wurden von Montag bis Freitag jeden Morgen ca. um dieselbe Zeit Analysen durchgeführt. Dabei wurden 10 ml Probe vom Vorlagengefäß und jeweils 2 ml von Waschflasche "1" und "2" entnommen und in mit 5 ml Natriumhydroxid-Lösung enthaltenen Bechergläsern gegeben. Daraufhin wurden neben einer Blindlösung die 3 Lösungen gegen 0,001 M Silbernitrat-Lösung

titriert. Weiterhin wurden über den Regler-/Ablasshahn ca. 5 ml Nährlösung entnommen und der pH-Wert bestimmt, welcher zwischen 7 - 8 liegen sollte. Ein Absinken oder Ansteigen wurde jeweils mit Natriumhydroxid-Lösung (1 M) oder Salzsäure (0,5 M) ausgeglichen.

Zu Beginn des Versuches wurden Dichtigkeitsprüfungen mit Hilfe eines U-Rohrmanometers durchgeführt und somit die Dichtigkeit des Dreihalskolbens, des Scheidetrichters und der zwei Waschflaschen geprüft.

Bei der Durchführung der Probeentnahme wurden jeden Morgen 10 ml Blausäurelösung, 5 ml Nährlösung und jeweils 2 ml Natriumhydroxid-Lösung aus den Waschflaschen "1" und "2" entnommen, mit 5- (4-Dimethylaminobenzyliden)-rhodanin-Farbindikator versetzt und gegen 0,001 M Silbernitrat-Lösung bis zum Farbumschlag titriert.

Zum anderen wurde ein Sterilversuch im gleichen Laborreaktor durchgeführt, welcher destilliertes Wasser anstelle von Nährlösung im Zweihalskolben enthielt. Diese Durchführung wurde über einen Zeitraum von 5 Tagen vollzogen.

Ebenso wurde neben diesen Versuchen ein Parallelansatz vorgenommen, um vergleichende Werte zwischen den Ergebnissen mit destilliertem Wasser und Nährlösung zu bekommen.

Dazu wurden 5 Ansätze mit jeweils 14,7 ml der Nährlösung und 14,7 ml von destilliertem Wasser in kleine Glasgefäße gegeben, mit 0,3 ml der KCN-Stammlösung versetzt und verschlossen. Die Ansätze wurden jeweils mittels Rührplatte und Rührfisch einem 24-stündigen Rührprozess ausgesetzt.

Am darauffolgenden Tag wurde die Titration gegen 0,001 M Silbernitrat-Lösung durchgeführt.

## 3.5 Pilotreaktoren/ Großanlagen

### 3.5.1 Aufbau

Bei dem Aufbau der Anlagen ist es wichtig, Kriterien wie gute sorptive Eigenschaften, gutes Wasserhaltevermögen, große Aufwuchsflächen für Mikroorganismen und die geeignete Versorgung der Organismen mit Nährstoffen einzuhalten, damit die Abbauleistung gewährleistet werden kann. [20]

Bei der Firma C.H. Müller in Netzschkau befindet sich gegenwärtig eine Pilotanlage für Untersuchungen unter Produktionsbedingungen in Betrieb. Diese Pilotanlage besteht aus zwei parallel betriebenen Bioreaktoren, die jeweils aus einer 1 m<sup>3</sup> Filterpatrone sowie je einem 1 m<sup>3</sup> Vorabbehälter für Umlaufwasser aufgebaut sind. Ein Reaktor enthielt als Aufwuchsträger ein Polypropylen-Schlingseil mit Polyethersulfon (PES)-Spinnvliesstoff als Speichermedium im Kern (siehe Abbildung 11).

Der in Abbildung 14 dargestellte Granulatreaktor ist mit Langfasergranulat von UGN-Umwelttechnik GmbH befüllt.

Diese Pilotreaktoren wurden wöchentlich auf Füllstand, pH-Wert, Nitrat-, Phosphat- und Ammoniumwerte überprüft.

Die Nährstoffanalyse (Nitrat, Phosphat und Ammonium) wurde mit Dr. Lange Küvettentests durchgeführt. Die Konzentrationsbestimmung erfolgte photometrisch.

Bei der Phosphatbestimmung wurden 0,4 ml der zuvor mit einem Filter (Durchmesser 0,45 µm) filtrierten Lösung in das Probenröhrchen gegeben, verschlossen, kräftig geschüttelt, 10 Minuten stehen gelassen und anschließend bei 800 nm die OD bestimmt. Das Prinzip beruhte auf der Reaktion der Phosphationen mit Molybdat- und Antimonionen zu einem Antimonylphosphormolybdat-Komplex in saurer Lösung, welcher durch Ascorbinsäure zu Phosphormolybdänblau reduziert wurde.

Die Nitrat-Ermittlung beruhte auf dem Prinzip der Reaktion der Nitrationen mit 2,6-Dimethylphenol zu 4-Nitro-2,6-dimethylphenol in schwefel- und phosphorsaurem Lösung. Diese Lösung wurde 15 Minuten stehen gelassen und danach bei 340 nm photometrisch gemessen.

Die Ermittlung der Ammoniumkonzentration wurde mit 0,2 ml Probezugabe zum Röhrchen, schnellem Verschließen, kräftigem Schütteln, einer Wartezeit von 15 min und darauffolgendem Messen bei 695 nm durchgeführt. Der bei dieser Reaktion ablaufende Prozess wurde durch Ammoniumionen hervorgerufen, die bei pH 12,6 mit Hypochloritionen und Salicylationen, in Gegenwart von Nitroprussid-Natrium als Katalysator, zu Indophenolblau reagierten.

Der Füllstand des Schlingseilreaktors wurde auf 500 l und der Granulatreaktor auf 250 l und später auf 400 l mit Wasser aufgefüllt.

Auf Grund der Abflussverhältnisse wurde der Schlingseilreaktor auf 500 l gefüllt, da das Saugvermögen des Schlingseils nicht so hoch ist wie bei dem Granulat-Material. Das bedeutet, dass das von oben durch Berieselung zugeführte Wasser sofort wieder rauslief. Eine ausreichende Befeuchtung musste aber trotzdem gewährleistet werden.

Zudem ist das Auslassrohr, welches zum Reaktor wieder zurückführt, zu klein. Daher wird durch die Befüllung mit 500 l des Umlaufwassers verhindert, dass die Pumpenfunktion beeinträchtigt wurde.

In Abbildung 11 ist das im Reaktor enthaltene Schlingseil ohne Biofilmbewuchs und in Abbildung 12 mit Bewuchs dargestellt.



Abbildung 11: Schlingseil (IBC I) ohne Biofilmbewuchs



Abbildung 12: Darstellung des Schlingseilmaterials mit deutlichem Biofilmbewuchs

In Abbildung 13 ist das Granulat, welches sich im Reaktor befand, dargestellt. Abbildung 14 zeigt einen Ausschnitt aus dem Granulatreaktor mit Biofilmbewuchs.



Abbildung 13: Granulat ohne Biofilmbewuchs



Abbildung 14: Mischfüllung aus Langfasergranulat und Pallringen im "Granulatreaktor" (IBC II)



In Abbildung 15 ist die gesamte Pilotanlage dargestellt, wobei folgendes gilt:

- a Reaktor mit Schlingseilfüllung
- b zum Schlingseilreaktor gehörender 1 m<sup>3</sup> Vorabbehälter für Umlaufwasser
- c Reaktor mit Granulatbefüllung
- d zum Granulatreaktor gehörender 1 m<sup>3</sup>-Vorabbehälter für Umlaufwasser
- e Zuluftrohr
- f Abluftrohr
- g Ventilator



Abbildung 15: Gesamtüberblick der bei C.H. Müller befindlichen Pilotanlage

Großanlagen zur Flammkaschierung werden derzeit bei den Firmen C.H. Müller in Netzschkau und VOWALON in Treuen betrieben.

Bei diesen Anlagen handelt es sich um Biofiltersysteme, bei denen die biologische Abbauphase von Blausäure Anwendung findet.

Die Ablüfte, welche bei der Flammkaschierung entstehen, wurden in den Biofilter geleitet, welcher mit einem Filterbett zur Befeuchtung gefüllt wurde.

Bei diesem Biofilter handelte es sich um einen Festbettreaktor zur Reinigung der Abluft.

In dem Wäscher wurde Wasser verrieselt und die verunreinigte Luft im Gegenstrom geführt. Anschließend wurde die Luft in den Bioreaktor geleitet.

Das Filterbett bestand aus Pall-Ringen und Biomasse. Das Aufwuchsträgermaterial bestand aus Schlingseil, welches sich in Säcken aus Polyethylenbändchen-Material befand. Die Reinaluft wurde dann über einen Ventilator abgesaugt.

### 3.5.2 Probenahme

Anfänglich wurde bei den Pilotanlagen der wöchentliche Nährstoffbedarf als Einmalgabe dem Umlaufwasser zugemischt. Dabei zeigten sich insbesondere im Schlingseilreaktor starke pH-Schwankungen. Daher wurde versuchsweise eine kontinuierliche Zuführung des Zuckers erprobt.

Dazu wurde eine Dosierpumpe bereitgestellt. Diese Pumpe wurde mit Wasser, welches 2 kg gelösten Zucker enthielt, gefüllt und kontinuierlich zu dosiert (siehe Abbildung 16).

Mit Hilfe der mit einem Schlauch verbundenen und auf dem Kanister fixierten Pumpe, wurde die darin enthaltene Zuckerlösung über einen Zeitraum von einer Woche kontinuierlich in den Reaktor geführt.



Abbildung 16: Vorrichtung zur tropfenweisen Zuckerdosierung

Wöchentlich wurde das Umlaufwasser beprobt. Der Gehalt der Proben an freien Cyaniden wurde nach dem Verfahren der titrimetrischen Cyanidbestimmung entsprechend der Vorschrift nach DIN 38405 Teil D13 bestimmt. Das Verfahren der titrimetrischen Cyanidbestimmung wird im Abschnitt 3.3 näher beschrieben.

Da die Proben Störfaktoren, wie beispielsweise starke Eigenfärbungen aufwiesen, wurde das enthaltene Cyanid zuvor nach dem Strippungsverfahren aus der Probe ausgetrieben. Ohne das Ausstrippen wäre eine Analyse nicht möglich.

Dieses Verfahren wurde daher nach DIN 38405 Teil D13 mit einer Apparatur zur Abtrennung von Störfaktoren behandelt (Abbildung 17).

Wie in Abbildung 17 zu erkennen ist, wurde der Kühler mit einem Dreihalskolben verbunden. In diesen Kolben wurden der Reihe nach 10 ml Kupfersulfat-Lösung, 30 ml Wasser, 2 ml Zinn(II)-chlorid-Lösung, 100 ml Umlaufwasser und 10 ml Salzsäure gegeben. Danach wurde die eine Öffnung vom Dreihalskolben mit einem Thermometer und die andere Öffnung mittels Schlauch mit der großen Waschflasche verschlossen. Die Waschflaschen eins und zwei enthielten jeweils 10 ml Natriumhydroxid-Lösung (1 M). Das Strippungsverfahren wurde für die Dauer von



60 Minuten durchgeführt. Dabei wurde die Konstantstrompumpe auf ein Durchflussvolumen von 0,4 l/min eingestellt und die Probe bis auf Kochtemperatur erhitzt.

Die sich in dem Dreihalskolben befindliche Lösung wurde im Wasserbad erhitzt und das Gas gelangte über den Schlauch in Waschflasche eins und wurde in Natriumhydroxid-Lösung (1 M) absorbiert. Ein Teil gelangte in Waschflasche zwei und wurde ebenso absorbiert. Die dritte Flasche diente als Sicherheitsflasche.

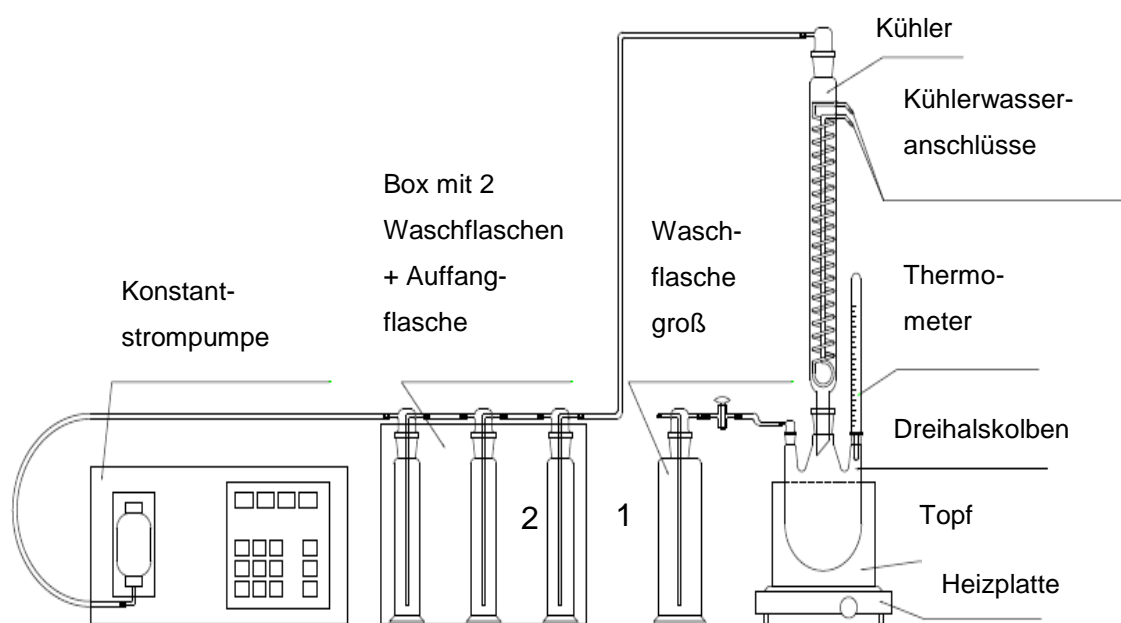


Abbildung 17: Vorrichtung zum Ausstrippen von Cyanid aus gefärbten Umlaufwasser

### 3.6 Zehrungsmessung/ Substratverwertung

Vor der Ermittlung der Substratverwertung bzw. der Sauerstoffzehrung, wurden die Sensorköpfe kalibriert. Mit Hilfe dieses Kalibrierungsvorganges wurde sichergestellt, dass diese Köpfe dicht sind.

Mit den frisch kalibrierten Sensorköpfen wurden die Zehrungsmessungen durchgeführt.

Dabei wurden 6 Versuchsdurchläufe bei den Pilot- und Großanlagen durchgeführt, indem die Proben des jeweiligen Umlaufwassers in den Probenflaschen angesetzt wurden. Vor Beginn des ersten Versuches wurde ein Probeversuch durchgeführt, um herauszufinden, in welchem BSB-Messbereich die jeweiligen Umlaufwässer einzuordnen waren und somit gezielt das bestimmte Probevolumen gewählt werden konnte.

Für jeden Reaktor der Pilotanlage wurde eine Zehrungsmessung mit dem Nitrifikantenhemmer (ATH) und ohne Hemmstoff angesetzt. Die Hemmstoffkonzentration von 5 g/l wurde in Anlehnung an die BSB-Bestimmung nach der in Abbildung 18 dargestellten Tabelle gewählt.

Messbereich mg/l BSB	Probevolumen ml	ATH Tropfen
0 - 40	428	10
0 - 80	360	10
0 - 200	244	5
0 - 400	157	5
0 - 800	94	3
0 - 2000	56	3
0 - 4000	21,7	1

Abbildung 18: Übersicht zur BSB-Bestimmung [19]

Anschließend wurden in den Gummiköcher 2 Tropfen Kaliumhydroxid 45 % hinzuge tropft, der Sensorkopf auf den Gummiköcher geschraubt und die Probenflasche somit verschlossen.

Die Proben wurden auf einer Rührplattform im Thermostatschrank bei 20 °C für fünf Tage temperiert (siehe Abbildung 19).

Die aufgezeichneten Druckveränderungen wurden ausgelesen und am PC weiterverarbeitet.



Abbildung 19: Zehrungsmessung mit Hilfe des Sensomat-System Aqualytic im Thermostatschrank

Bei diesem Versuchsansatz wurde parallel dazu eine Anreicherungskultur von nitrifizierenden Bakterien hergestellt. Dieser Test wurde durchgeführt, um vergleichende Aussagen über das Vorhandensein der Nitrifikanten treffen zu können. Dabei wurden 0,5 g Ammoniumsulfat, 0,07 g Kaliumhydrogenphosphat, 0,05 g Magnesiumsulfat, 0,05 g Kalziumchlorid auf 1l Wasser gelöst und ein pH-Wert von 7,5 bis 8 eingestellt. Dieser Ansatz wurde 14 Tage bei 28 °C aerob auf einem Schüttler inkubiert.

## 4 Ergebnisse

### 4.1 Laborreaktor

Mit dem Laborreaktor wurden zwei Sterilversuche durchgeführt. Ein Versuch erfolgte unter Verwendung von steriler Nährlösung, jedoch ohne Bakterienkultur. Bei dem zweiten Versuch, ebenfalls ohne Bakterienkultur, wurde anstatt der Nährlösung steriles, deionisiertes Wasser verwendet. Die Versuchsdauer betrug für beide Durchführungen fünf Tage.

In Abbildung 20 ist die jeweilige Cyanidkonzentration über die Versuchsdauer an den entsprechenden Probenahmestellen des Laborreaktors dargestellt.

In der Kurve der KCN-Vorlage ist zu erkennen, dass der Cyanidgehalt zwischen dem ersten Tag und dem zweiten Tag bei einer Differenz von 4 mg/l liegt. An den darauffolgenden Tagen beträgt die Menge der ausgestrippten Cyanidkonzentration ebenfalls etwa 4 mg/l. Der Kurvenverlauf ist dementsprechend als konstant zu bezeichnen.

Der Verlauf der NaOH-Waschlösung "1" zeigt einen linearen Anstieg. Die Menge von 4 mg/l des ausgestrippten Cyanids ist am zweiten Tag in der Waschflasche "1" mit 3 mg/l und in dem destillierten Wasser mit 1 mg/l wiedergefunden worden. Weiterhin ist festzustellen, dass über den Verlauf von weiteren drei Tagen fast die vollständige Menge des ausgestrippten Cyanids in der Waschlösung "1" nachzuweisen war. Das destillierte Wasser enthielt vom zweiten bis fünften Tag 0,5 bis 1,0 mg/l Cyanid.

In Abbildung 20 sind diese Zusammenhänge dargestellt. In der Waschflasche "2" ist über die Dauer von fünf Tagen kein Cyanidgehalt zu erkennen.

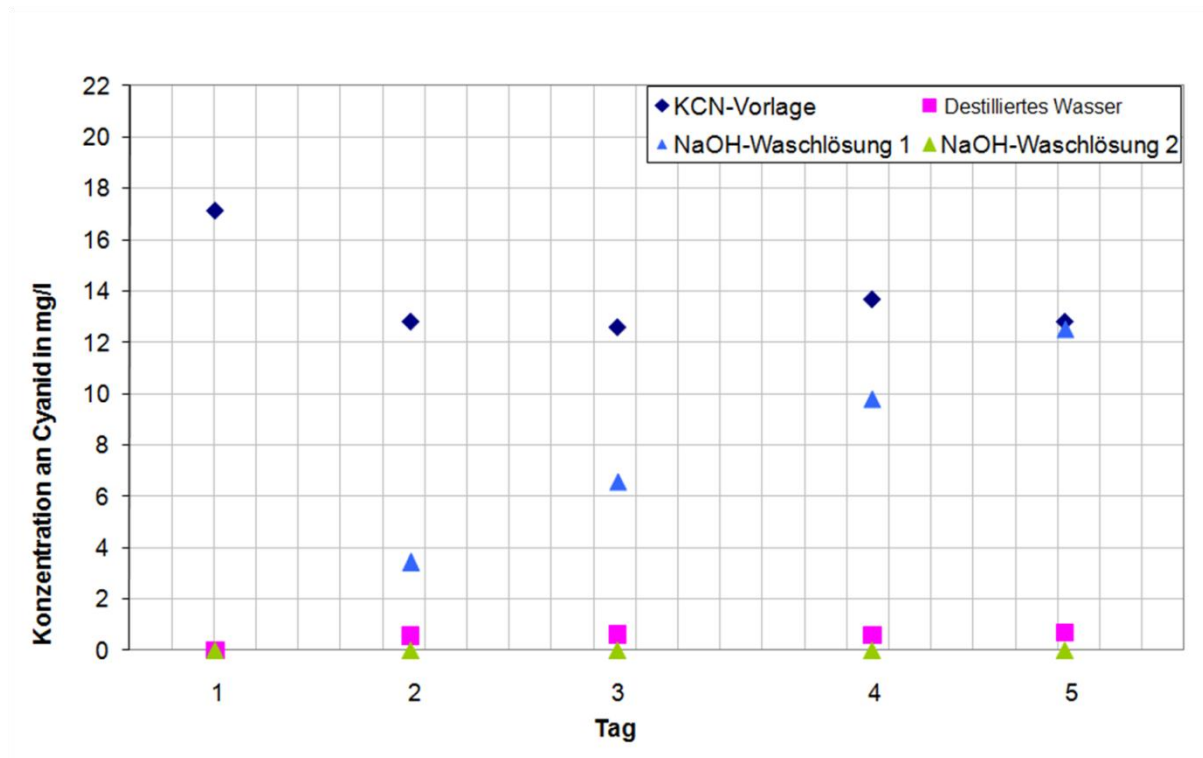


Abbildung 20: Messwerte des Sterilansatzes mit deionisiertem Wasser

Die prozentuale Massenbilanz des Cyanids für den Sterilversuch mit deionisiertem Wasser als Nährlösungsersatz ist in Abbildung 21 dargestellt.

Wie zu erkennen ist, konnten über den Zeitraum von fünf Tagen zwischen 90 % - 100 % des Cyanids in der NaOH-Waschlösung "1" und im deionisiertem Wasser wiedergefunden werden. Die Wiederfindungsrate setzt sich aus NaOH-Lösung und deionisiertem Wasser zusammen.

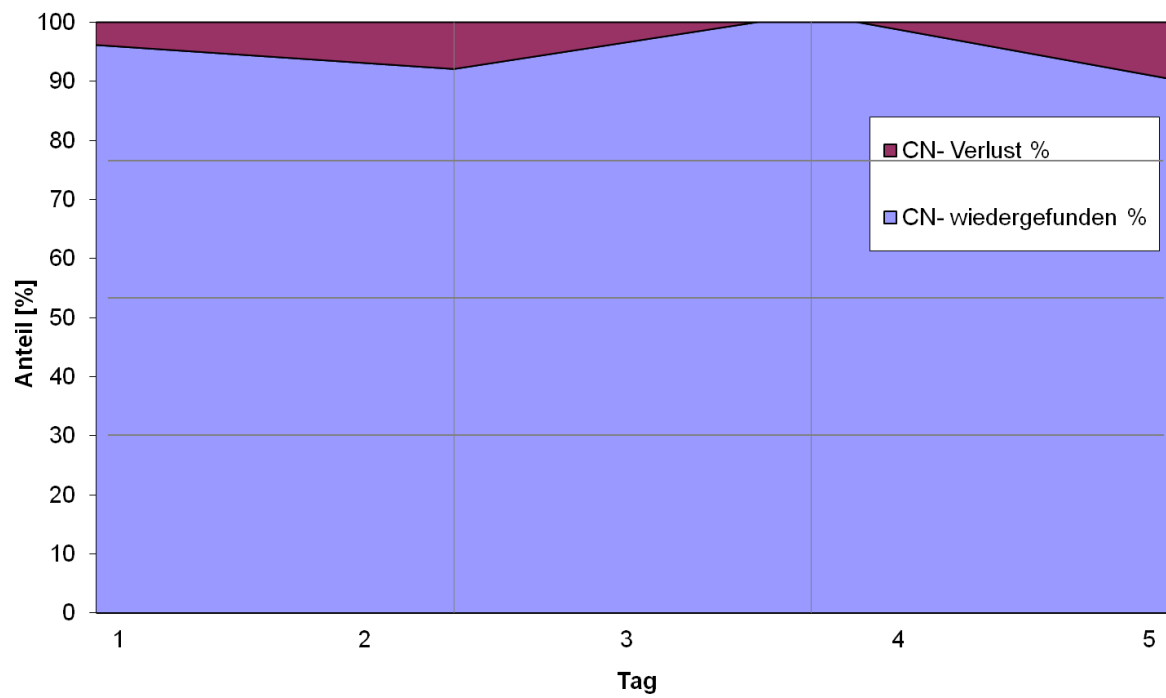


Abbildung 21: Prozentuale Massenbilanz des Cyanid-Verlustes und der Cyanid-Wiederfindungsrate in Waschlösung "1" und deionisiertem Wasser

Die fünftägige Durchführung des Sterilansatzes unter Einsatz von Nährlösung wird in den Abbildungen 22 und 23 gezeigt.

Der Kurvenverlauf der KCN-Vorlage ist ähnlich dem Verlauf unter Einsatz von deionisiertem Wasser (Abbildung 22). Es kann gesagt werden, dass über den Versuchszeitraum von fünf Tagen ein konstanter Verlauf bei der KCN-Vorlage vorhanden ist.

Zudem kann festgestellt werden, dass der Cyanidgehalt im Vergleich zum Versuch mit destilliertem Wasser in der NaOH-Waschlösung "1" nicht wesentlich gestiegen ist. Wie dargestellt ist, kam es vom zweiten bis zum vierten Tag zu einem leichten Ansteigen des Gehaltes an Cyanid in der Waschlösung eins. Am fünften Tag ist der Gehalt an Cyanid jedoch zum Vortag mit einer Differenz von 2 mg/l Cyanid abgesunken.

In der NaOH-Waschlösung "2" ist kein Vorhandensein einer Konzentration an Cyanid zu erkennen. Der Wert lag über den gesamten Versuchszeitraum bei 0 mg/l Cyanid.

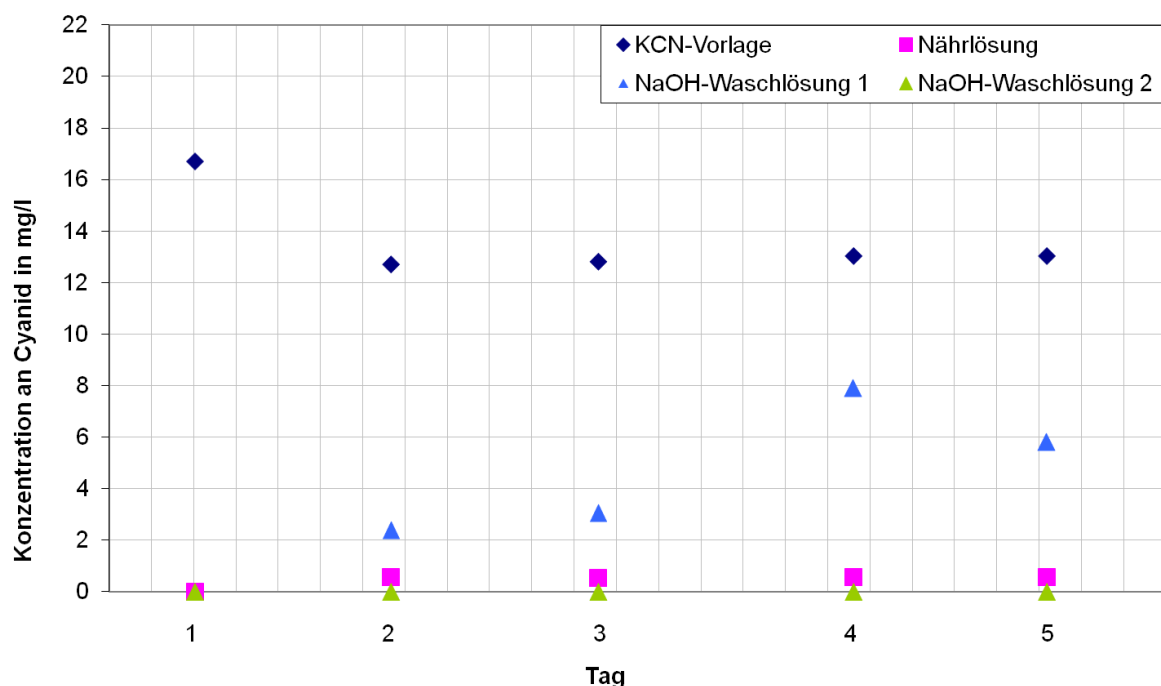


Abbildung 22: Messwerte des Sterilansatzes mit Nährlösung

Die Darstellung der prozentualen Massenbilanz des Cyanids für den Sterilversuch mit Nährlösung ist in Abbildung 23 dargestellt.

Zu erkennen ist, dass über einen fünf-tägigen Zeitraum ein zick-zack-förmiger Verlauf entstand. Vom ersten bis zum zweiten Tag ist der Cyanid-Gehalt in der Waschflasche "1" und in der Nährlösung von 78 auf ca. 52 % gesunken. Am dritten Tag ist ein Ansteigen der Wiederfindungsrate an Cyanid zu verzeichnen. Am vierten Versuchstag ist ein Gehalt von rund 80 % feststellbar, der aber am fünften Tag bei rund 50 % lag.

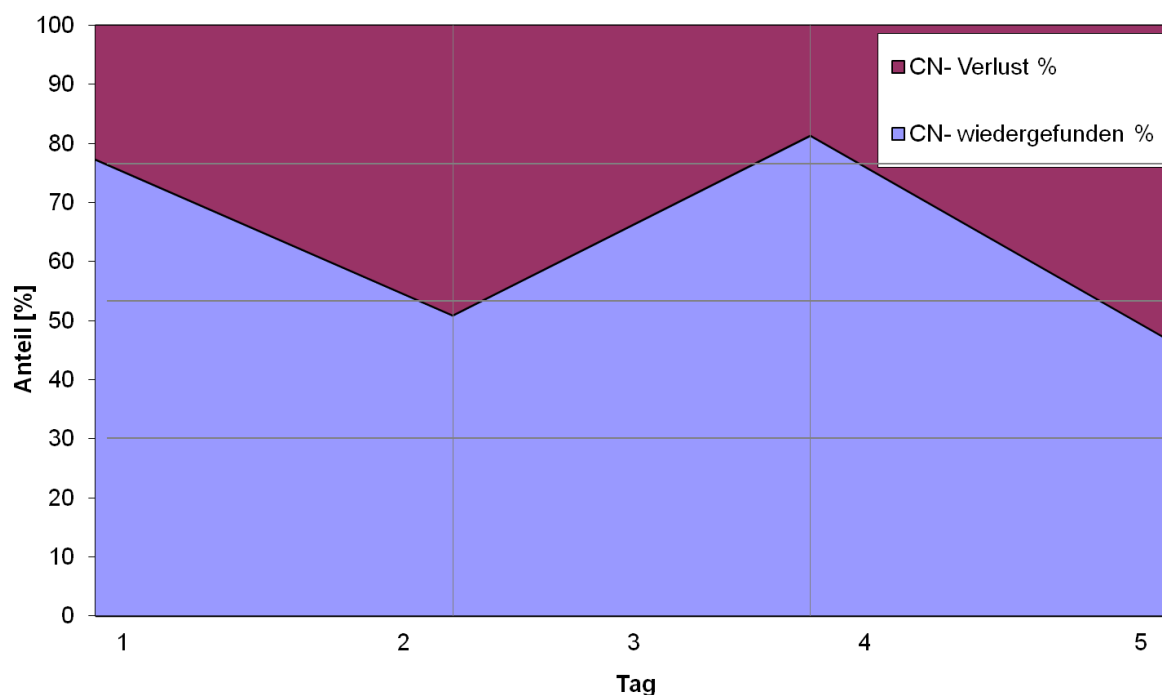


Abbildung 23: Prozentuale Massenbilanz des Cyanid-Verlustes und der Cyanid-Wiederfindungsrate in Waschlösung "1" und in der Nährlösung



Bei dem in folgender Abbildung dargestellten Boxplot handelt es sich um den parallel zum Laborreaktorversuch durchgeführten Versuchsansatz mit deionisiertem Wasser und Nährlösung.

Die dargestellte Box entspricht dem Bereich, in dem sich die mittleren 50 % der Daten befinden.

Wie zu erkennen ist, liegt der Mittelwert (= Zentralwert), welcher einen durchschnittlichen Wert für die jeweiligen Versuche liefert, mit der Durchführung von destilliertem Wasser bei  $19,54 \pm 0,36$  mg/l. Bei der Nährlösung liegt der Mittelwert bei  $17,19 \pm 0,56$  mg/l (fünf Parallelen). Damit unterschieden sich die beiden Mittelwerte signifikant voneinander (T-Test=7,94; Irrtumswahrscheinlichkeit  $\alpha=5\%$ ) [24].

Der Mittelwert weicht im Versuchsdurchlauf mit destilliertem Wasser um eine Konzentration von 0,36 mg/l Cyanid ab. Hingegen liegt in der Nährlösung eine Abweichung von 0,56 mg/l vorliegt.

Die Standardabweichung ist bei dem Versuch mit destilliertem Wasser und bei der Durchführung mit Nährlösung klein. Die Streuung um den Mittelwert ist demnach gering und die Ergebnisse hinreichend genau.

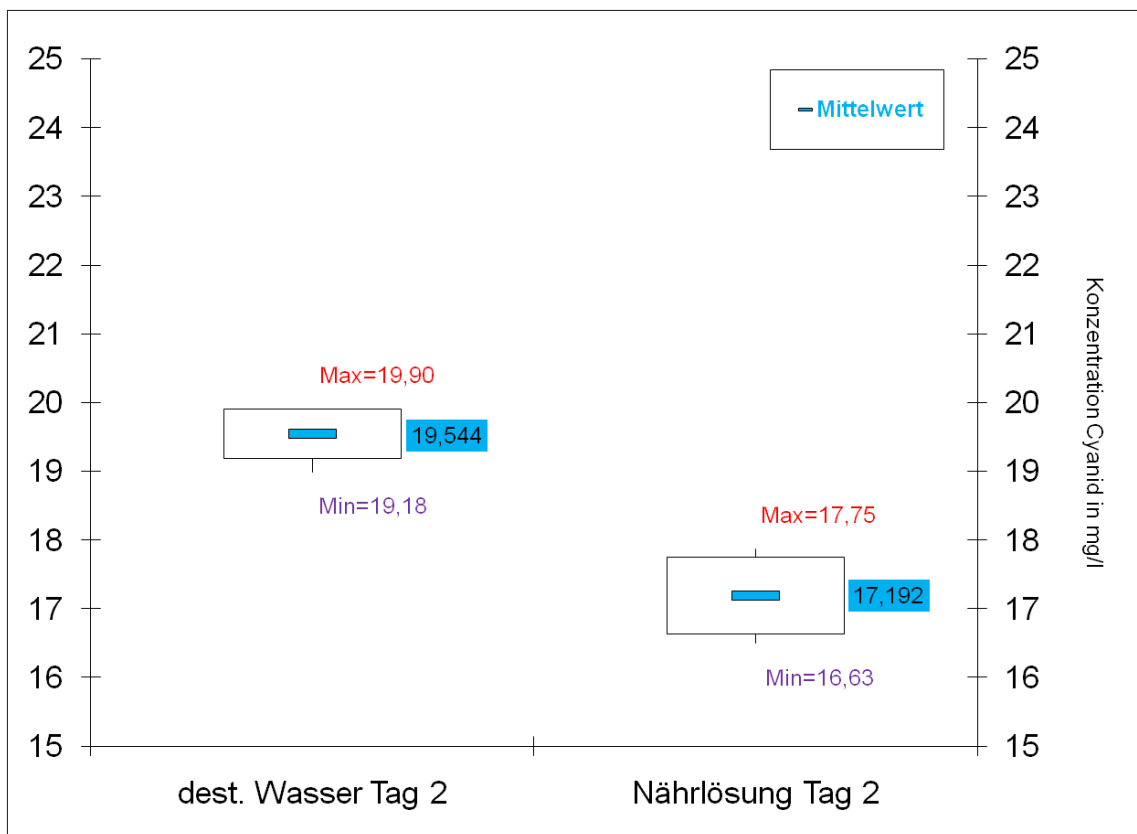


Abbildung 24: Statistische Auswertung des Parallelansatzes mittels eines Box-Plots

## 4.2 Pilotreaktoren/ Großanlagen

### 4.2.1 Zuckerdosierung/ pH-Wert

Das Ergebnis des durchgeführten Versuches mit der tropfenweisen Zuckerdosieranlage ist in Abbildung 25 zu erkennen.

Dargestellt sind die in jeder Woche durchgeführten Zuckerdosierungen bei dem Schlingseilreaktor. Zwischen Woche fünf und Woche neun haben keine Dosierungen stattgefunden.

Zu erkennen ist, dass nach der Dosierung des Zuckers der pH-Wert stark gesunken ist. In der ersten Woche kam es zu einer Absenkung des pH-Wertes von 7,6 auf 4,3. Ebenso ist ein Abfallen dieses Wertes bei den pH-Wert-Messungen festzustellen, welche in den Wochen zwei bis neun durchgeführt wurden.

Ab der Woche zehn bis Woche zwölf ist ein konstanter, im Bereich von 6,5 bis 7 liegender pH-Wert zu erkennen.

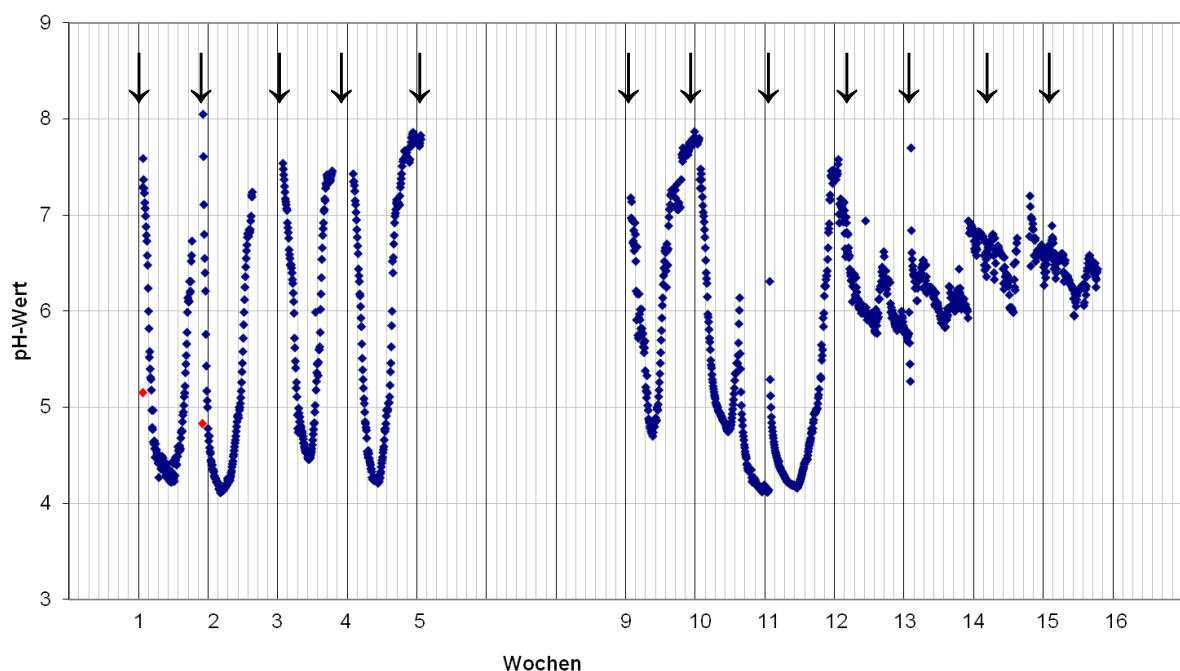


Abbildung 25: pH-Wert-Verlauf im Umlaufwasser des Schlingseilreaktors

↓ = wöchentlich durchgeführte Zuckerdosierungen; die pH-Wert-Messung erfolgte stündlich mit dem automatisch arbeitenden Gerät "pH-Multiline"

#### 4.2.2 Sauerstoffzehrung/ Substratverwertung

Im Folgenden sind die Ergebnisse der jeweils fünf Versuche für die Pilotreaktoren Schlingseil und Granulat und für die Großanlagen C.H. Müller und VOWALON abgebildet.

Bei allen Diagrammen ist auf der y-Achse die Konzentration der Sauerstoffzehrung in mg/l aufgeführt. Auf der x-Achse ist der Zeitraum der fünf Versuchstage dargestellt und ist bei allen Diagrammen gleich.

##### Schlingseilreaktor (IBC I):

Die Ergebnisse zur Sauerstoffzehrungsmessung aus sechs Probenahmen (a bis f) des Umlaufwassers vom Schlingseilreaktor sind in Abbildung 26 dargestellt. Die Zehrungsmessungen wurden über einen Zeitraum von fünf Tagen durchgeführt.

In den folgenden Diagrammen liegt die Sauerstoff-Konzentration in den meisten Fällen zwischen 450 bis 550 mg/l.

Wie zu erkennen ist, können bei den Kurven der Diagramme a, d und f ähnliche Verläufe festgestellt werden. Bei diesen Darstellungen sind der Anstieg und der Verlauf der Kurven mit und ohne Zugabe von ATH fast identisch. Die Zehrungskonzentrationen des Sauerstoffs betragen jeweils 500 mg/l. Im Diagramm b ist deutlich erkennbar, dass die Kurven bis zum vierten Tag den gleichen Verlauf haben und danach auseinander divergieren. Ebenso liegt die Konzentration der Sauerstoffzehrung am vierten Tag bei 100 mg/l. Die Kurve ohne ATH-Zugabe steigt bis zum fünften Tag auf eine Konzentration von 200 mg/l der Sauerstoffzehrung an.

Bei der im Diagramm e aufgezeigten Darstellung der beiden Kurvenverläufe, ist vom ersten bis zum dritten Tag ein leichtes Absinken der mit ATH dargestellten Kurve feststellbar. Die Zwei Kurven liegen am fünften Tag bei einer Konzentration zwischen 500 – 600 mg/l der Sauerstoffzehrung.

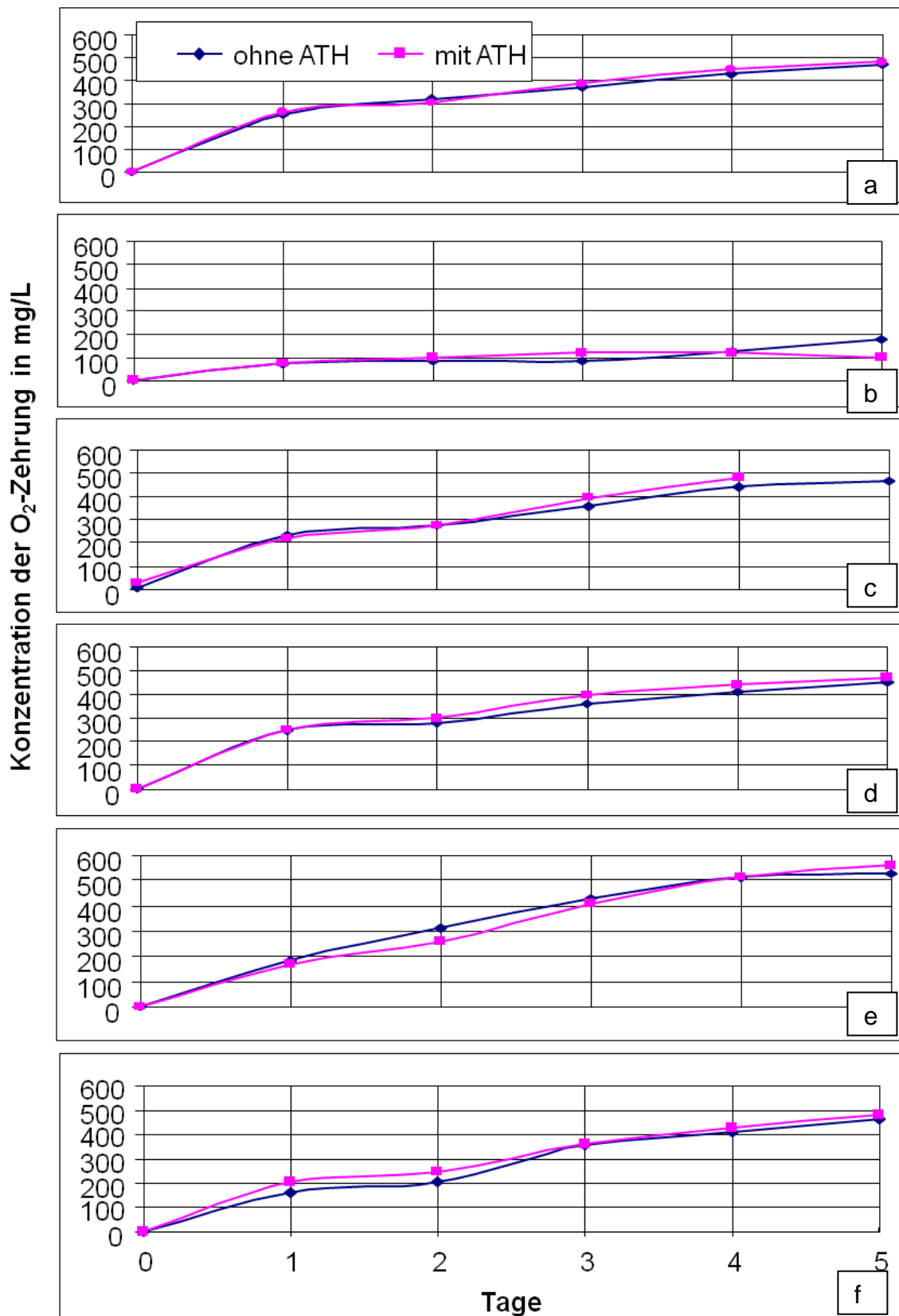


Abbildung 26: Auswertung der Sauerstoffzehrung vom Schlingseilreaktor

## Granulatreaktor (IBC II):

In Abbildung 27 sind die vier auswertbaren von sechs durchgeführten Versuchen dargestellt. Bei den anderen zwei Durchführungen zeigte der Sensomat Scientific die Werte als „undefiniert“ an. Somit konnte keine Auswertung erfolgen.

Im Diagramm *a* ist eine hohe Konzentration der Sauerstoffzehrung zu verzeichnen. Hierbei liegt diese für beide Kurven bei 1048 mg/l. Die Verläufe der beiden Kurven sind als identisch zu bezeichnen.

Bei den grafischen Darstellungen *b* bis *d* ist der Konzentrationsbereich der Sauerstoffzehrung bis 350 mg/l gezeigt.

In Diagramm *b* und *d* ist ein als gleich zu bezeichnender Anstieg der jeweils beiden Kurven zu erkennen. Der Unterschied liegt in der Sauerstoffkonzentration am fünften Tag. Hierbei liegt diese Konzentration in der Versuchsdarstellung *b* bei 200 mg/l während sich die Konzentration dieser Sättigung im Diagramm *d* nahe 250 mg/l befindet.

Ein stark auffallender Verlauf der beiden Kurven zeigt die Darstellung im Diagramm *c*. Vom ersten bis zum zweiten Tag ist ein Anstieg von Null bis zu 260 mg/l der Sättigung der Sauerstoffkonzentration der Kurve ohne ATH-Zugabe und bis 300 mg/l der Kurve mit ATH-Zugabe feststellbar. Vom zweiten bis zum vierten Tag kommt es zu einem Absinken der Kurven. Dieser Verlauf unterscheidet sich stark von den anderen drei Darstellungen *a*, *b* und *d*.

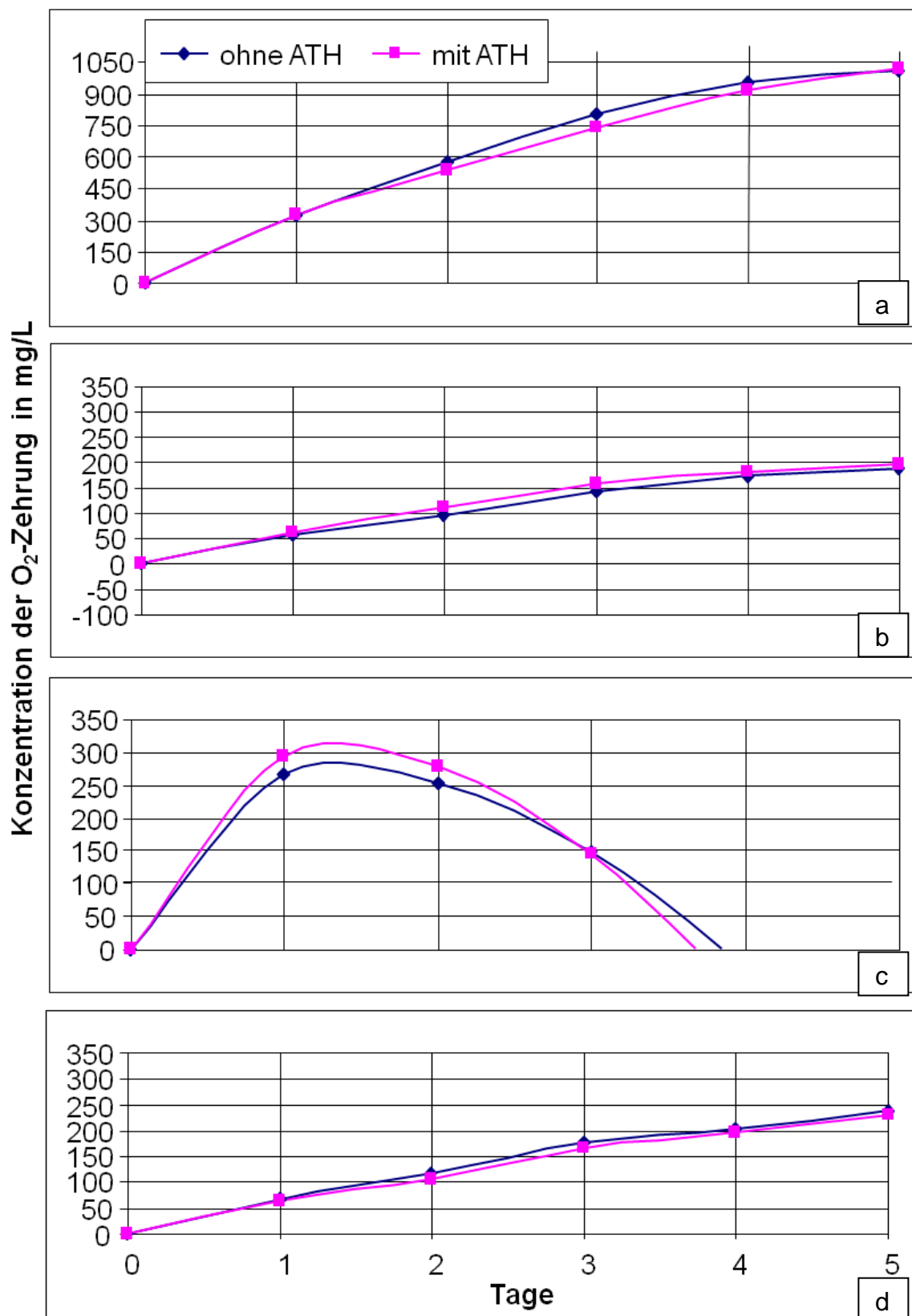


Abbildung 27: Auswertung der Sauerstoffzehrung vom Granulatreaktor

C.H. Müller:

In der Ergebnisdarstellung (siehe Abbildung 28) der Versuche von C.H. Müller sind die Konzentrationen der Sauerstoffsättigung bei allen Diagrammen bis 250 mg/l auf der y-Achse eingezeichnet.

Die Diagramme *a* bis *e* zeigen keine gleichen oder ähnlichen Verläufe sondern unterscheiden sich voneinander.

Die Abbildung *a* verdeutlicht eine hohe Abweichung der Kurven mit und ohne ATH-Zugabe.

Bei dem Diagramm *b* verläuft die Kurve mit ATH-Zugabe im Minus-Bereich. Dies weicht von allen anderen Diagrammen der Versuchsdurchführung des Umlaufwassers von C.H. Müller ab.

In der Darstellung *c* kommt es ab dem vierten Tag zu einer Abweichung der beiden Kurven, wobei die Konzentration bei ATH-Zugabe am fünften Tag bei 210 mg/l der Sauerstoffzehrung liegt und im Falle der Kurve ohne Zugabe von ATH nahe 50 mg/l befindlich ist.

Diagramm *c* zeigt einen Verlauf, welcher nur bis zum vierten Tag zur Lieferung von Messergebnissen bzw. Daten führte.

Der in *c* aufgezeigte Kurvenverlauf läuft bis zum fünften Tag, wobei sich da die Konzentrationen der Sauerstoffsättigungen unterscheiden. Die Kurve mit ATH zeigt eine Konzentration von 110 mg/l wohingegen der Verlauf ohne ATH einen Wert nahe 160 mg/l liegend zeigt.

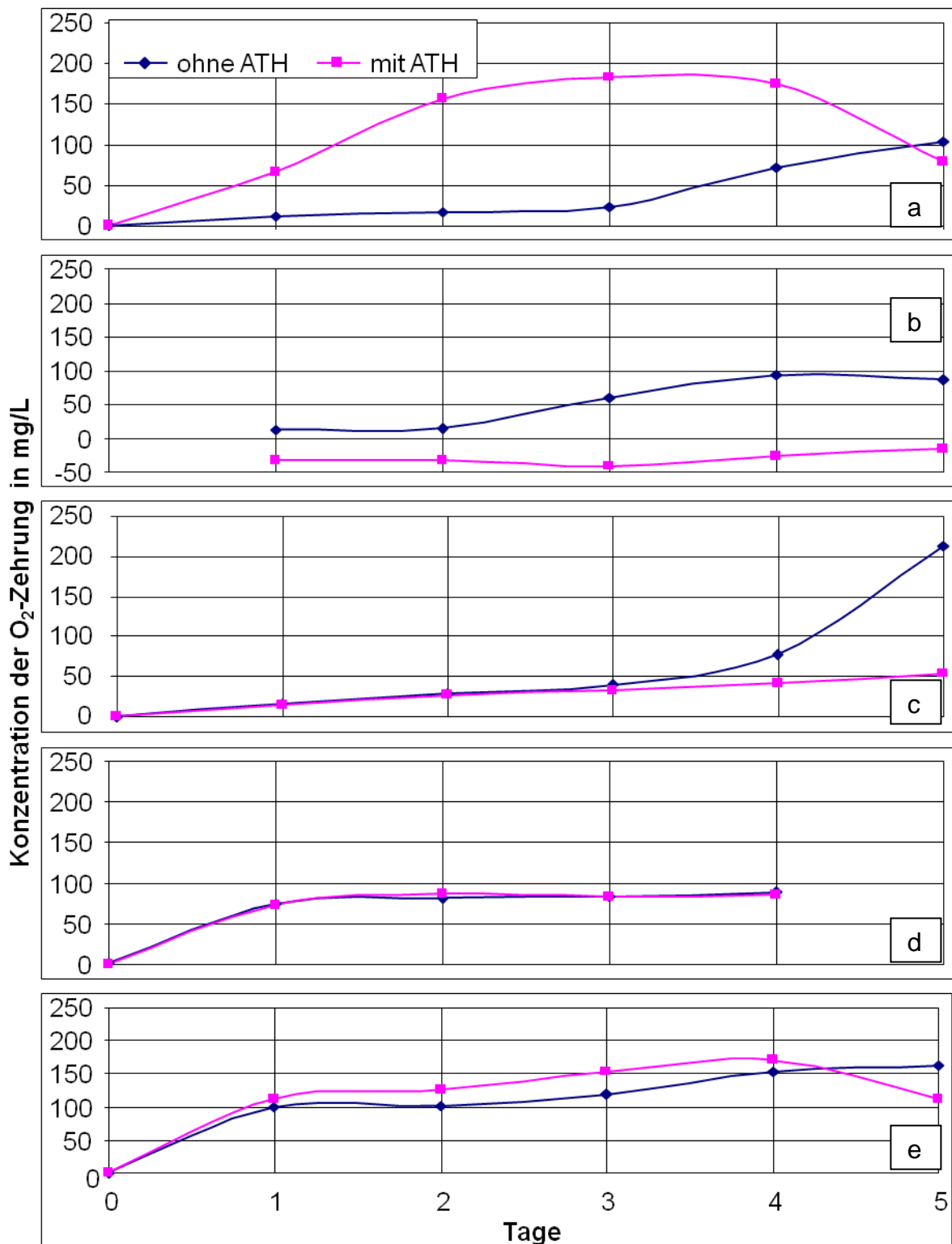


Abbildung 28: Auswertung der Sauerstoffzehrung des Umlaufwassers der  
Firma C.H. Müller



## VOWALON:

Bei der folgenden Abbildung handelt es sich um die Ergebnisdarstellung der bei der Firma VOWALON durchgeführten Versuche.

Die Konzentrationen der Sauerstoffsättigung auf der y-Achse liegen bei allen Diagrammen bei 400 mg/l.

Hierbei sind vier von sechs durchgeführten Versuchen auswertbar. Zwei Versuche lieferten keine Werte.

Im Diagramm *a* ist deutlich zu erkennen, dass der Kurvenverlauf mit ATH-Zugabe vom ersten zum zweiten Tag ansteigt und danach abfällt. Der Verlauf ohne ATH-Zugabe ist als flach verlaufend zu beurteilen und liegt am fünften Tag bei einer Konzentration von 50 mg/l der Sauerstoffzehrung.

Die Darstellungen *b* und *c* zeigen beim Kurvenverlauf ohne ATH-Zugabe eine hohe Konzentration der Sauerstoffzehrung im Vergleich zu den anderen Kurven. Dieser Wert liegt am fünften Tag bei rund 400 mg/l.

Im Falle des Versuches in *d* ist zu erkennen, dass die beiden Kurven denselben Anstieg und Verlauf haben und auch die Zehrungskonzentration am fünften Tag gleich ist und einen Wert von 220 mg/l aufweist.

Gleiche Anstiege aber unterschiedliche Verläufe sind in den Durchführungen *b* und *e* dargestellt. Im Falle *b* liegt dabei aber die Kurve ohne ATH-Zugabe über der mit Zugabe des Nitrifikationshemmers. Bei *e* ist der Verlauf umgekehrt.

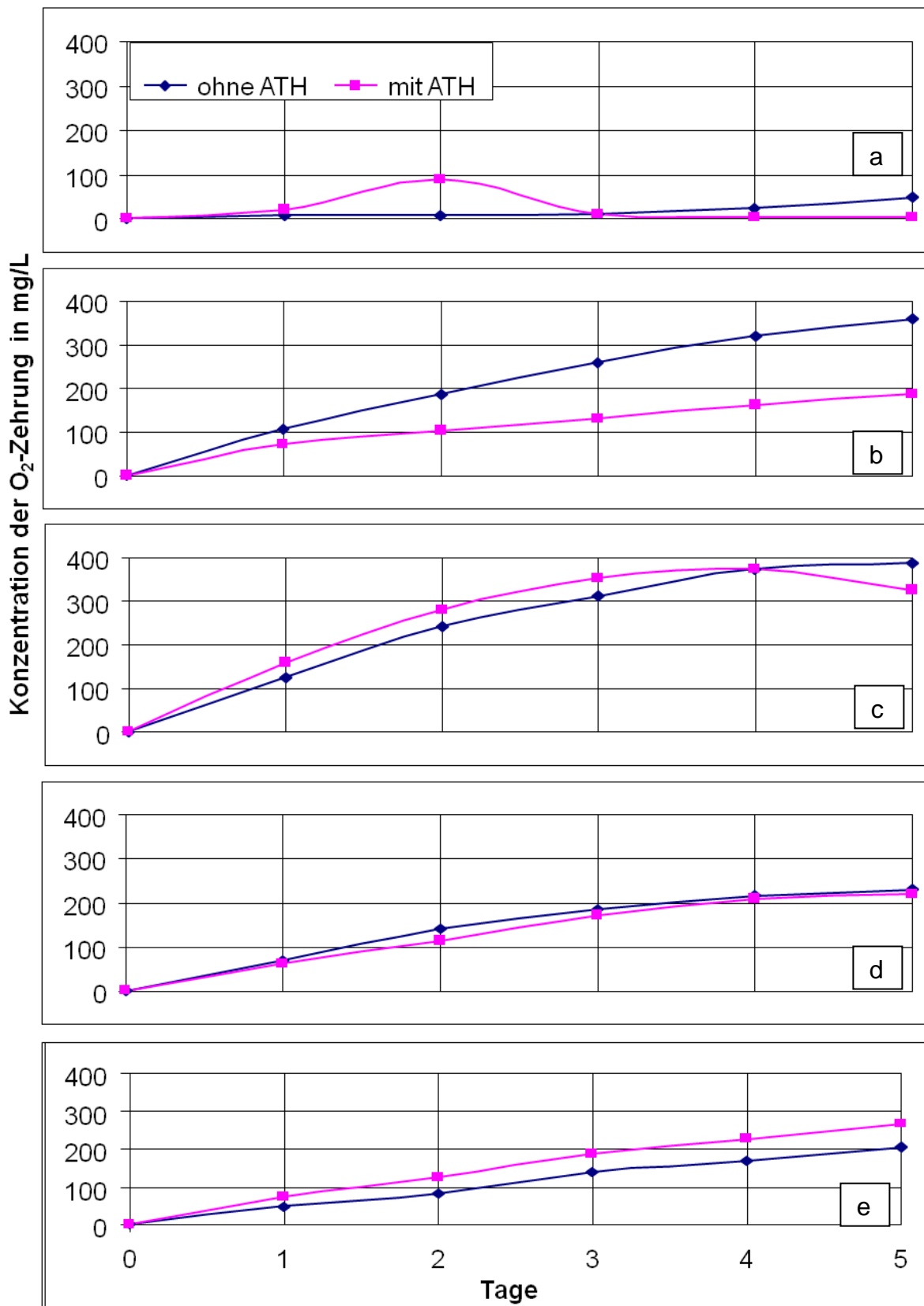


Abbildung 29: Auswertung der Sauerstoffzehrung des Umlaufwassers der Firma VOWALON

Die folgende Abbildung zeigt das Ergebnis des Versuches zur Feststellung des Vorhandenseins von Nitrifikanten in den Umlaufwässern von VOWALON,

C.H. Müller, Schlingseil- und Granulatreaktor. Dieser Ansatz ist nach der Durchführung der Sauerstoffzehrung durchgeführt worden. Dieser Versuch soll das Resultat der Zehrungsversuche unterstreichen und bestätigen.

Wie in Abbildung 30 dargestellt ist, liegt bei VOWALON eine sehr deutlich sichtbare Trübung der Lösung vor. Dies weist auf das Vorhandensein von Nitrifikanten hin. Bei den Lösungen von C.H. Müller, dem Schlingseil- und Granulatreaktor ist keine Trübung zu sehen. Um eine genauere Aussage dieses Versuches treffen zu können, ist neben der visuellen Auswertung die Trübungsmessung anhand der Bestimmung der optischen Dichte (OD, ohne Einheit) durchgeführt worden. Eine Übersicht der Ergebnisse zeigt die Tabelle 1.

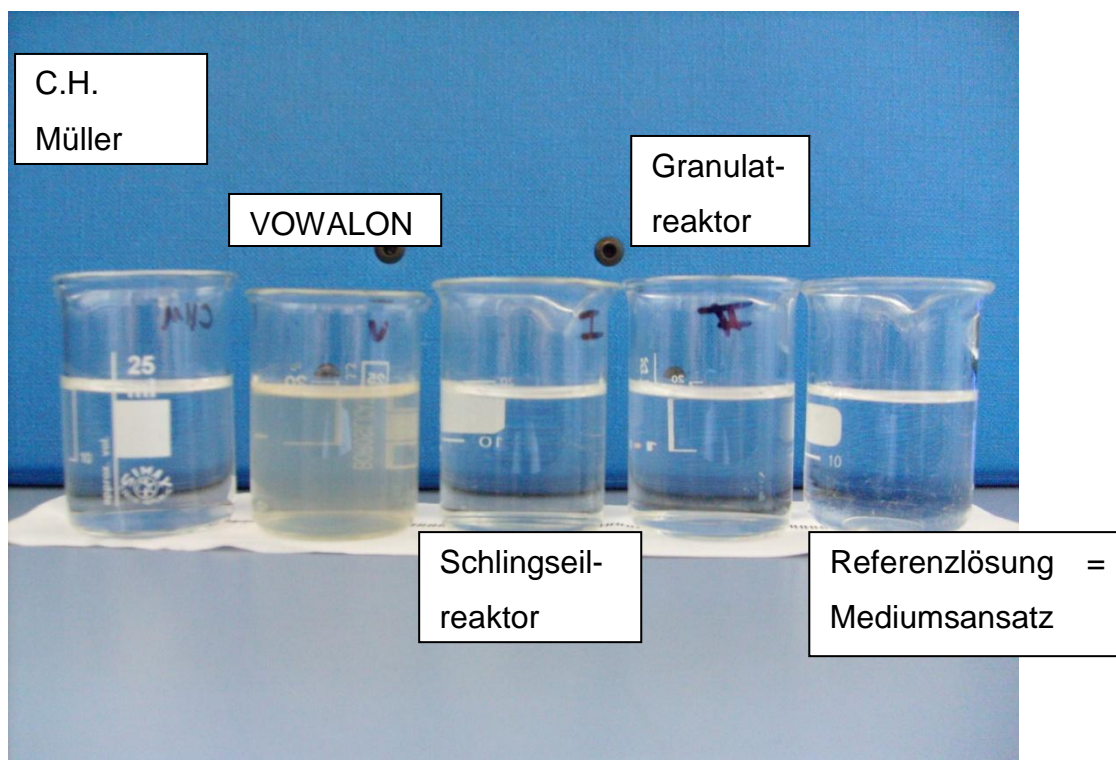


Abbildung 30: Auswertung des Ansatzes zur Ermittlung von Nitrifikanten in den jeweiligen Umlaufwässern

Wie in der Tabelle zu erkennen ist, zeigt die OD bei VOWALON den höchsten Wert im Vergleich zu den anderen Versuchen. Daher ist festzustellen, dass der visuelle

Eindruck, welcher als trüb zu beurteilen ist, mit dem Wert der OD bewiesen bestätigt werden kann.

Der Wert von 0,004 ist vernachlässigbar gering. Mit einem nicht großen Unterschied untereinander sind die Ergebnisse von C.H. Müller, mit einem Wert von 0,012, und dem Granulatreaktor mit einer OD von 0,014 zu beurteilen.

Tabelle 1: Übersicht über die Ergebnisse der optischen Dichte des Mediumansatzes zur Nitrifikantenbestimmung

C.H. Müller	VOWALON	Schlingseilreaktor	Granulatreaktor
0,012	0,077	0,004	0,014

## 5 Diskussion

### 5.1 Laborreaktor

Der Systemverlust, welcher sich aus den Verlusten durch das Probenahmeverfahren, mögliche Adsorptionen und/ oder physikochemische Reaktionen zusammensetzt, sollte anhand der neu entwickelten Probenahmetechnik minimiert werden.

Bei dem Laborreaktor sind zwei Sterilansätze durchgeführt wurden. Ein Versuch erfolgte unter Einsatz von destilliertem Wasser und der andere mit Nährlösung.

Die zuvor durchgeführten Dichtigkeitsprüfungen zeigten, dass bei der Anlage keine Leckagen im System feststellbar waren. Dadurch kann gewährleistet werden, dass kein Blausäuregas ausströmen kann und zu o.g. Systemverlusten führt.

Zu sagen ist, dass bei den Sterilversuchen wesentliche Unterschiede zwischen dem Einsatz von destilliertem Wasser und Nährlösung festzustellen waren.

Wie die Abbildungen 20 und 22 im Vergleich zeigen, konnte bei der Versuchsdurchführung mit deionisiertem Wasser wesentlich mehr Cyanid-Konzentration in der Waschflasche "1" wiedergefunden werden. Über einen Zeitraum von fünf Tagen kam es beim Versuch mit deionisiertem Wasser zu einem linearen Anstieg der Konzentration von Cyanid in der Waschflasche "1". Im Gegensatz dazu ist die Konzentration des in der Nährlösung gefunden Cyanids wesentlich geringer. Am vierten Tag lagen hier die Cyanidkonzentration in der Nährlösung bei 8 mg/l der und im Versuch mit deionisiertem Wasser lag ein Gehalt von 10 mg/l vor. Wie die Abbildung 22 verdeutlicht, kam es beim Nährlösungs-Versuch am fünften Tag sogar zu einem Absinken der Cyanidkonzentration auf einen Wert von 6 mg/l.

Es ist in Abbildung 21 deutlich zu erkennen, dass zwischen 90 und 100 % des Cyanids in der Gesamtbilanz, welche sich aus der Wiederfindungsrate der Cyanidkonzentration in der Natriumhydroxid-Lösung und im destillierten Wasser zusammensetzt, wiedergefunden werden konnten. Im Vergleich zu der in Abbildung 23 dargestellten prozentualen Massenbilanz der Nährlösung, ist ein Ansteigen und Absinken des Gehaltes an Cyanid feststellbar. Es konnte nur ein Maximalwert von ca. 80 % am vierten Tag in der Natriumhydroxid-Lösung und Nährlösung wiedergefunden werden.

Zum einen besteht die Möglichkeit, dass das Cyanid vermehrt in destilliertem Wasser gelöst wird oder dass bei dem Versuch mit Nährlösung chemische Reaktionen beispielsweise mit der Fructose eingetreten sind.

Weiterhin ist zu sagen, dass lt. Henry die Möglichkeit besteht, dass durch den höheren Ionengehalt in der Nährlösung, auf Grund der Inhaltsstoffe, nicht so viel Cyanid absorbiert werden konnte. Im Vergleich zum deionisiertem Wasser, welches weitgehend frei von Salzen oder organischen Stoffen ist, besteht eine größere Wahrscheinlichkeit, dass sich darin mehr Cyanid gelöst hat.

Durch die bestehende Möglichkeit, dass eine chemische Bindung zwischen der Blausäure und der Fructose eingegangen worden ist und somit weniger Massengehalt in der Nährlösung zu finden war, kann dies Auswirkungen in Bezug auf die Absorptionsrate in der Waschflasche "1" haben.

Aufgrund dieser denkbaren Reaktionen ist ein parallel zum Laborversuch durchgeführter Versuch mit deionisiertem Wasser und Nährlösung durchgeführt wurden. Dabei konnte festgestellt werden, dass der Cyanidgehalt in beiden Lösungen unterschiedlich war.

Im Versuch, wie die Abbildung 24 des dargestellten Boxplots zeigt, ist eine mittlere Konzentration von Cyanid im deionisiertem Wasser von 19,54 mg/l und in der Nährlösung bei 17,19 mg/l liegend, zu finden gewesen. Dieser Versuch zeigt deutlich, dass eine Reaktion von Cyanid mit Nährlösung stattgefunden haben muss. Zu sagen ist aber, dass anhand der parallelen Versuchsdurchführung nur Aussagen über die chemische Umsetzung des Cyanids in deionisiertem Wasser und in der Nährlösung getroffen werden können. Klar ist, dass eine Veränderung der Cyanidkonzentration durch die Nährlösung stattgefunden hat und dass eine Reaktion im deionisierten Wasser nicht festzustellen war.

Vergleichend konnte festgestellt werden, dass bei den Laborversuchen mit dem Laborreaktor im Versuch mit destilliertem Wasser mehr Cyanid in der *Gesamtbilanz* im Gegensatz zur Durchführung mit Nährlösung, zu finden war.

Daraufhin zeigte der Parallelversuch deutlich, dass eine Veränderung des *Gehaltes* an Cyanid durch die Nährlösung eintritt.

Zusätzlich konnte ein Wert von 7,94 beim T-Test ermittelt werden und lt. Tabellenübersicht wird bei einer Irrtumswahrscheinlichkeit von  $\alpha=5\%$  die Nullhypothese abgelehnt. Die somit beobachteten Unterschiede sind nachweislich nicht durch Zufallseinflüsse entstanden. [24]

Bei der Bewertung der Versuchsergebnisse sollte beachtet werden, dass die Cyanidverluste im Laborreaktor möglicherweise auch auf eine Adsorption der Blausäure an den Schläuchen zurückzuführen sind.

So kann es durch die Flüchtigkeit der Blausäure zur Adsorption an den Silikonschläuchen gekommen sein.

Es kann gesagt werden, dass neben der möglichen Adsorption an Silikonschläuchen, gezeigt durch Freeman und Reucroft, die Adsorption der Blausäure bei einer Gleichgewichtseinstellung bzw. Sättigung durch Kohlenstoff in Lösung beeinflusst werden kann. [25]

Weitere spezielle Cyanidadsorptionsversuche bestätigen die hier gefundenen Verluste des Cyanids in der Nährlösung. So wurden Versuche durchgeführt, bei denen herausgefunden wurde, dass HCN-Moleküle unter anderem an Oxidationsprodukte von Kohlenhydraten adsorbieren können. [26]

Die bei den hier durchgeführten Versuchen enthaltene Fruktose in der Nährlösung ist ein zu den Kohlenhydraten zählendes Monosaccharid. Daher kann nachweislich gesagt werden, dass die HCN-Moleküle an die Fruktose adsorbiert wurden. Die vorangegangenen Versuche und die damit verbundenen Systemverluste von 20,3 % im Sterilversuch (Van Lackum, 2009), könnten somit nicht nur durch die damals verwendete Probenahmetechnik, sondern im großen Maße auch der Adsorption der HCN-Moleküle an die Fruktose zuzuschreiben sein. [27]

Im Folgenden soll auf weitere mögliche Fehlerquellen bei der Versuchsdurchführung sowie der Probenuntersuchung eingegangen werden.

Das Nachdosieren der Bläusäurelösung stellt eine Fehlerquelle dar. Es haben sich im Schlauch zur Probeentnahme und Zudosierung Tröpfchen der hochkonzentrierten Blausäure (zur Nachdosierung) gebildet. Diese sind durch mehrmaliges Spülen des Probenschlauchs wieder in das Vorlagengefäß gelangt.

Darüber hinaus sind physikalische Vorgänge zu berücksichtigen. Das Volumen spielt hierbei die entscheidende Rolle. Die Blausäure, die sich im Vorlagengefäß befunden hat, ist mit Hilfe der Pumpe ausgetrieben worden. Dabei hat sich über der Flüssigkeitsphase eine Gasphase mit HCN-Gas gebildet, die sich nach dem Gesetz von Henry gesättigt hat. Die Tröpfchen, die sich somit an dem inneren Glasrand des Vorlagengefäßes gebildet haben, könnten zu Gasverlusten in dem nicht randvoll gefüllten Vorlagengefäß geführt haben.

Als eine weitere Fehlerquelle ist die visuelle Auswertung der Farbumschläge beim Titrieren zu nennen. Die Farbumschläge könnten eventuell an verschiedenen Tagen unterschiedlich und mit eventuell verschiedenen Lichteinwirkungen betrachtet worden sein.

Schlussfolgerung:

Bei einer früheren Version des Laborreaktors wurden die Systemverluste mit 20,3 % bei der Durchführung eines Sterilversuches mit Nährlösung quantifiziert. Bei dem Sterilversuch mit der hier beschriebenen verbesserten Probenahmetechnik war ein gleicher Verlust, unter Einsatz der Nährlösung, von ca. 20 % festzustellen.

In Auswertung der Ergebnisse beider Versuchsdurchführungen kann geschlussfolgert werden, dass ein Teil des Cyanids durch eine Adsorption die HCN-Moleküle an die in der Nährlösung enthaltene Fruktose adsorbiert wird, so dass durch Titration ein geringerer Cyanidgehalt nachzuweisen ist. Dies hätte einen erheblichen Einfluss auf die weitere Vorgehensweise bei der Untersuchung von Cyanidabbau durch Mikroorganismen. Die durch den Parallelansatz ohne Laboranlage gezeigte Auswertung verdeutlicht, dass weiterer Forschungsbedarf, zur Klärung der unterschiedlichen Cyanidgehalte in deionisiertem Wasser und Nährlösung, besteht.



## 5.2 Pilotreaktoren/ Großanlagen

### 5.2.1 Zuckerdosierung/ pH-Wert

Ein konstanter pH-Wert ist zur optimalen Funktionsweise der Mikroorganismenkultur in den Reaktoren wichtig. Kommt es zu großen pH-Wert-Schwankungen, hat dies Auswirkungen auf die Organismen. Es könnte ein eventuelles Absterben der Kultur zur Folge haben.

Nach jeder, der wöchentlich hohen Zudosierungen von Kohlenhydraten in den Pilot- und Großanlagen, kam es zu einem starken pH-Wert-Abfall. Dieses Phänomen ist möglicherweise durch den hohen Kohlenstoffgehalt erklärbar. Die zugeführte Saccharose wurde von den Organismen verwertet. Als Stoffwechselprodukt wurde dabei Säure ausgeschieden.

Beispielsweise findet sich ein ähnlicher Vorgang bei der Milchsäuregärung. Dieser durch fakultativ anaerobe Bakterien hervorgerufene Prozess bedeutet, dass die sogenannten Milchsäurebakterien durch ihren Energiestoffwechsel verschiedene Zucker zu Milchsäure abbauen bzw. mehrere organische Säuren gebildet werden können. Als ein charakteristisches Produkt ist die Ameisensäure zu nennen. [17]

Es ist zu sagen, dass bei vorliegender Nitrifikation ein hoher Säureanteil, auf Grund der Bildung von Salpetersäure, entsteht. Dadurch besteht die Gefahr, dass der pH-Wert unter 7 abfällt. Bei diesen Bedingungen kann beispielsweise die Sauerstoffzehrungsrate stark beeinflusst werden. [28]

Anhand der erneuerten tropfenweisen Zuckerdosierung, konnte gezeigt werden, dass der pH-Wert nicht mehr abgesunken ist und ein nahezu konstanter Verlauf zu erkennen war.

Die Abbildung 25 zeigt deutlich, dass sich ab der 13. Woche ein konstanter Verlauf eingestellt hat. Grund dafür ist die kontinuierliche Dosierung. Durch das tropfenweise und somit kontinuierliche Zudosieren von Zucker, konnten die Organismen dann die Nährstoffquelle nach und nach verwerten. Durch die geringere Menge an Säure kam es zu einem konstanten pH-Wert-Verlauf.

### 5.2.2 Sauerstoffzehrung/ Substratverwertung

Anhand der durchgeführten Zehrungsversuche können Rückschlüsse auf die Sauerstoffzehrung geschlossen werden. Eine als üblich geltende BSB-Kurve ist in Abbildung 31 dargestellt.

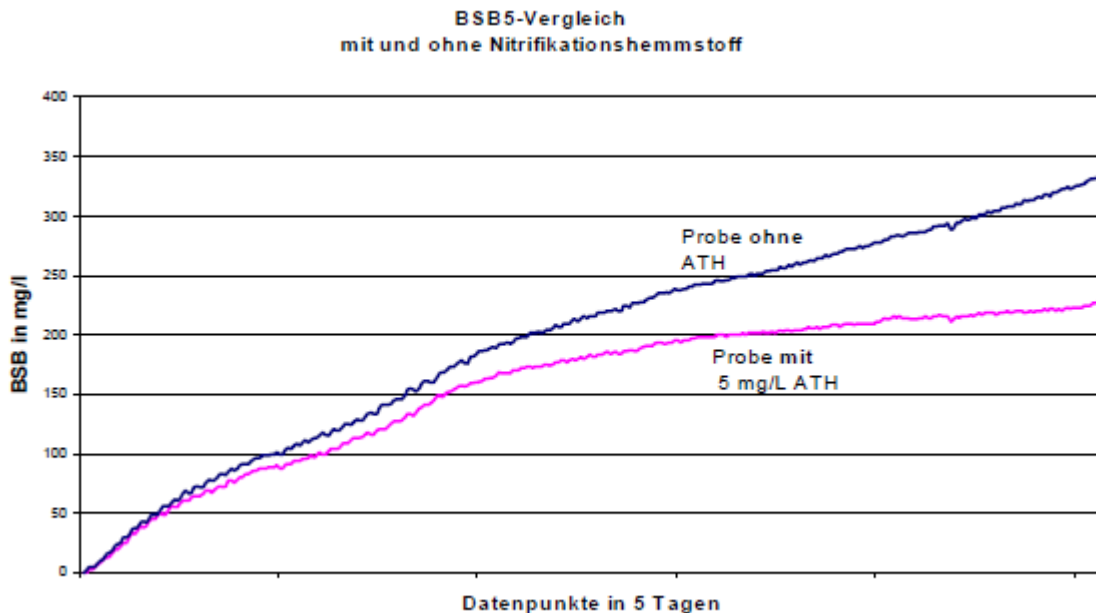


Abbildung 31: Verlauf einer üblichen BSB-Kurve [19]

Zur Auswertung des **Schlingseilreaktors** (siehe Abbildung 26) kann gesagt werden, dass keiner der Kurven ähnlich der in Abbildung 31 dargestellten Form verläuft. Vielmals liegen die Kurven dicht beieinander. Sie zeigen einen ähnlichen Anstieg und einen gleichen Verlauf. Dies kann auf mehrere Ursachen zurückzuführen sein. Zum einen können Nitrifikanten in dem Umlaufwasser enthalten sein. Somit ist es wahrscheinlich, dass Ammonium in der Probe ebenso vorliegt.

Ein anderer Hinweis in Bezug auf den gleichen Kurvenverlauf, kann das Fehlen von Nitrifikanten sein. Es besteht dabei die Möglichkeit der Hemmung dieser Bakterien durch toxische Abbauprodukte. Andererseits kann durch den analogen Anstieg gesagt werden, dass die Kohlenstoffquelle noch vorhanden sein muss, da die Kurven bis zum fünften Tag keine Differenz zeigen bzw. nicht auseinander divergieren. (persönliche Mitteilung, Herr M. Sc. René Kretschmer)

Die Sauerstoffzehrung in dieser Probe lag in den meisten Fällen zwischen 450 und 550 mg/l (Abbildung 26), was auf einen hohen Zehrungsbedarf hindeutet. Der Verschmutzungsgrad bzw. der Gehalt an gelöstem, organischen Kohlenstoff in den Proben *a*, *c*, *e* und *f* im Vergleich zu *b*, ist demnach als hoch zu beurteilen. [29]

Die Ergebnisse der Durchführung zur Feststellung von Nitrifikanten (Abbildung 30 und Tabelle 1) zeigen, dass keine Nitrifikanten in dem Umlaufwasser enthalten sind. Wie in Abbildung 30 festgestellt werden kann, kam es zu keiner Trübung. Zudem konnte ein Wert von 0,004 der optischen Dichte ermittelt werden, welcher als sehr klein im Vergleich zu den anderen ermittelten Werten einzuschätzen ist. Somit wird klar, dass in der Probe keine Nitrifikanten enthalten sind. Wenn keine Nitrifikanten in dem Schlingseilreaktor enthalten sind, ist auch der Ammoniumgehalt niedrig, da die Nitrifikanten Ammonium zum Abbau benötigen. Durch das Fehlen von Ammonium, ist der Abbau von HCN durch die anderen Bakterienarten in dem Biofilm besser gewährleistet, da Ammonium allgemein für Bakterien leichter zu verwerten ist und sie demnach diesen Stoff bevorzugt abbauen würden.

Der niedrige Gehalt von Ammonium führt somit dazu, dass die für den HCN-Abbau verantwortlichen Mikroorganismen bessere Abbauleistungen zeigen. Die Reinigungsleistung dieser Pilotanlage ist demnach gewährleistet.

Weiterhin besteht aber die Möglichkeit, dass Ammonium über Abluftwege in die Anlage gelangt und sich im Reaktor anreichert. Durch das Fehlen der Nitrifikanten kann keine Umsetzung von Ammonium zu Nitrat erfolgen und der Abbau von HCN wäre im erheblichen Maße negativ beeinflusst.

Im **Granulatreaktor** (siehe Abbildung 27) kann bis auf Diagramm *c* gesagt werden, dass die Kurvenverläufe im Anstieg und Verlauf annähernd gleich sind. Einen Unterschied zeigt Diagramm *b*, bei dem der Kurvenverlauf ohne ATH-Zugabe unterhalb der Kurve mit ATH-Zugabe verläuft. Dies ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass sich die Mikroorganismen schlecht an die während des Zehrungsversuches herrschenden Bedingungen anpassen konnten [19].

Die Sauerstoffzehrung ist bei Diagramm *a* als sehr hoch einzuschätzen im Vergleich zu dem Probenwasser vom Schlingseilreaktor. Bei den Diagrammen *b* und *d* zeigt

sich eine, im Vergleich zum Diagramm *a*, geringere Zehrung an Sauerstoff mit Werten von 200 bis 250 mg/l.

Bei den Diagrammen *a* und *d* ist eine Hemmung durch ATH erkennbar und somit kann gesagt werden, dass Nitrifikanten vorhanden sind. Im Gegensatz dazu zeigt der Versuch in Abbildung 30 keine Trübung aber lt. Tabelle 1 einen Wert der OD von 0,014. Dieser Wert ist vergleichsweise niedrig zu dem Wert von VOWALON aber höher als der vom Schlingseilreaktor mit 0,004. Somit ist festzustellen, dass sich ein geringer Anteil an Nitrifikanten in der Lösung befunden hat. Der HCN-Abbau ist damit trotzdem als hinreichend gut zu beurteilen, da bei der geringen Menge an Nitrifikanten auch nur ein geringer Anteil an Ammonium im Reaktor vorhanden sein kann. Somit ist ein guter Abbau von HCN durch die Mikroorganismen gewährleistet. Zudem deutet der, außer bei Diagramm *a* und *c*, geringe Sauerstoffzehrungsbedarf ebenso auf einen nur geringen Gehalt an Nitrifikanten hin, da bei der Umsetzung von Ammonium über Nitrit zu Nitrat durch Nitrifikanten ein hoher Sauerstoffgehalt vonnöten ist. Im Falle der Versuchsdurchführung *a* könnten bei dieser Probe eine höhere Anzahl der Nitrifikanten vorhanden gewesen sein. Das im Diagramm *c* aufgezeigte „Abstürzen“ der beiden Kurven ist möglicherweise auf eine Undichtigkeit im System zurückzuführen [19].

Bei den Proben der Firma **C.H. Müller** (siehe Abbildung 28) sind keine auswertbaren, sich auf den Nitratgehalt und Sauerstoffgehalt beziehenden Ergebnisse entstanden. Im Falle des Diagrammes *e* kann festgestellt werden, dass die Kurve mit ATH-Zugabe oberhalb der ohne Zugabe erfolgten Kurve liegt. Hierbei kann eine fehlende Anpassung der Organismen an die vorliegenden Bedingungen oder eine zu geringe Anzahl dieser Ursache sein.

Das im Diagramm *c* vorliegende Kurvenergebnis deutet auf in der Probe enthaltene bakterientötende Wirkstoffe hin. Somit könnten beispielsweise Chlor oder desinfizierende Stoffe zu einer Abtötung der Bakterien geführt haben.

Die in *a* dargestellte Kurve mit ATH-Zugabe lässt auf Undichtigkeiten oder eine zu geringe Anzahl an Mikroorganismen schließen. [19]

Die Auswertung für *b* zeigt den Verlauf der Kurve mit ATH-Zugabe im Minusbereich an, was eindeutig auf einen Messfehler bzw. eine Fehlerbeprobung hinweist. Die in *d*

verlaufende am vierten Tag abgebrochene Messaufzeichnung ist wahrscheinlich auf danach aufgetretene "undefinierbare" Werte zurückzuführen.

In Abbildung 30 ist bei dieser Probe keine Trübung der Lösung visuell feststellbar aber anhand der Bestimmung der OD, welche bei einem Wert von 0,012 liegt, kann gesagt werden, dass ein geringer Anteil an Nitrifikanten tatsächlich vorhanden ist. Auf Grund des Vorhandenseins der Nitrifikanten kann Ammonium abgebaut werden und steht nicht für den Abbau durch andere Organismenkulturen zur Verfügung, die wiederum das HCN abbauen sollen. Vergleichende Aussagen bzw. Rückschlüsse auf hemmende Wirkungen der Nitrifikanten oder Kohlenstoffverbrauch zu den Auswertungen der Sauerstoffzehrung konnten aber auf Grund der Fehlverläufe der Kurven nicht vorgenommen werden.

In dem Umlaufwasser der Firma **VOWALON** (siehe Abbildung 29) kam es zu fünf von sechs auswertbaren Versuchen.

Im Diagramm *b* ist eine deutliche Hemmung der Nitrifikanten durch ATH zu erkennen. Dieser Verlauf weist somit auf das Vorhandensein dieser Bakterienart hin. Der Anstieg dieser beiden Kurven ist ähnlich aber ab dem ersten Tag kann gezeigt werden, dass sie auseinander divergieren. Diese Differenzen deuten darauf hin, dass ab dem ersten Tag der Kohlenstoffgehalt abnimmt und am zweiten Tag nicht mehr vorhanden ist. (persönliche Mitteilung, Herr M. Sc. René Kretschmer)

Aufgrund der Hemmung ist zu sagen, dass in der Probe Ammonium enthalten ist. Der steile Anstieg der Kurve in *b* ohne ATH-Zugabe besagt, dass durch den Kohlenstoffmangel die Organismen keine Nahrungsquelle mehr hatten und somit auch keinen Sauerstoff verbrauchten. Dadurch konnte auch kein Kohlendioxid gebildet werden. Aufgrund dessen kann durch das Fehlen des Kohlendioxids keine chemische Reaktion mit der Kaliumhydroxid-Lösung erfolgen und somit auch kein Unterdruck entstehen. Die Kurve steigt steil nach oben [20]. Andernfalls besteht die Möglichkeit der Bildung von Methan und Kohlendioxid. Wenn Kohlenstoff vorhanden ist aber der Sauerstoffgehalt zu gering war, kann es zu anaeroben Bedingungen führen. Unter diesen Umständen entsteht Methan, welches dann durch eventuelle Reaktion mit der Kaliumhydroxid-Lösung keinen Unterdruck im System verursachen kann und Fehlerwerte entstehen. [30]

In der dargestellten Abbildung 30 ist eine deutliche Trübung der Lösung des Umlaufwassers der Firma VOWALON zu erkennen. Ebenso liegt der Wert mit 0,077

der OD wesentlich höher im Vergleich zu den anderen Proben. Demzufolge gibt es einen hohen Anteil an Nitrifikanten. Die Auswertungen des Diagrammes *b* stimmen mit den in Abbildung 30 und Tabelle 1 aufgeführten Ergebnissen überein. Auf Grund des hohen Anteils an Nitrifikanten kann rückgeschlossen werden, dass sich weniger Ammonium und viel Nitrat in der Großanlage befindet/ befunden hat. Durch den geringen Gehalt an Ammonium, kann der Abbau von HCN besser gewährleistet werden.

Die Kurvenverläufe in a, c und e deuten auf eine ungenügende Anpassungsfähigkeit der Organismen an ihre Umgebung, welche die Zehrungsmessung betrifft, hin. [19]

## 6 Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit ist Teil eines Forschungsprojektes, welches den biologischen Abbau von cyanidhaltigen Produktionsabgasen durch Mikroorganismen zum Inhalt hat. Zur näheren Untersuchung der Wirkungsweise dieses biologischen Abbaus sowie der Verhältnisse unter produktionsnahen Bedingungen wurden entsprechende Versuche und Probenuntersuchungen vorbereitet, durchgeführt und ausgewertet. Diese Versuche wurden an einer neu entwickelten Laboreinrichtung sowie an den zwei Versuchsreaktoren der Firma C.H. Müller und den technischen Großanlagen der Firmen VOWALON und C.H. Müller durchgeführt.

### Laborreaktor

- Die Versuche an der Laboranlage hatten zum Ziel, die bei den vorherigen Versuchsreihen (van Lackum, 2009) aufgetretenen Systemverluste an Cyanid von 20,3 % zu eliminieren bzw. zu erklären.
- Für die vorhandene Laboreinrichtung wurde ein neues Probenahmesystem entwickelt und integriert, um Cyanid- bzw. Gasverluste bei der Probeentnahme ausschließen zu können.
- Um die Ursachen der aufgetretenen Systemverluste zu ermitteln, wurde an der neu entwickelten Laboranlage zuerst ein Sterilversuch mit Nährlösung durchgeführt.
- Die Verluste an Cyanid bei den Sterilversuchen unter Einsatz von Nährlösung betrugen 20,0 % und sind somit ähnlich wie die Cyanidverluste von 20,3 % (van Lackum, 2009).
- Auf Grund der ähnlichen Verluste, wurde ein Sterilversuch mit deionisiertem Wasser anstelle von Nährlösung durchgeführt.
- Die Systemverluste bei der Versuchsdurchführung mit destilliertem Wasser betrugen nur ca. 10%.
- Durch die Versuche an der Laboranlage konnte nachgewiesen werden, dass nach der Versuchsdurchführung mit Nährlösung weniger Cyanid im System vorhanden war, als nach der Versuchsdurchführung mit destilliertem Wasser.

- Die Versuchsergebnisse werden durch die unterschiedliche Probenahmetechnik nicht signifikant beeinflusst.
- Die Systemverluste sind möglicherweise auf die Adsorption der HCN-Moleküle durch die in der Nährlösung enthaltene Fruktose zurückzuführen.
- In diesem Zusammenhang wird ein weiterführender Forschungsbedarf gesehen, welcher sich vor allem auf die Ermittlung der Adsorptionsverhältnisse und Bedingungen für Blausäuremoleküle bezüglich der verwendeten Nährlösung erstreckt.

### Pilotanlage/ Großanlagen

- Die Versuche an den Pilot- bzw. Großanlagen hatten zum Ziel, die pH-Wert-Schwankungen zu stabilisieren sowie die Substratverwertung der Organismen anhand von Zehrungsversuchen zu untersuchen.
- Die wöchentlich große Mengenzugabe an Zucker in den Schlingseilreaktor der Pilotanlage bei der Firma C.H. Müller führte zur extremen Absenkung des pH-Wertes.
- Die eingeführte Zuckerdosierungsart für den Schlingseilreaktor über eine tropfenweise Zugabe des Nährstoffes, verbesserte den pH-Wert erheblich. Die Stabilität des pH-Wertes ist ein wesentlicher Faktor für den Erhalt der Lebensbedingungen der Mikroorganismen.
- Die Einführung dieser tropfenweisen Anlage wird ebenso für den Granulatreaktor bei der Firma C.H. Müller vorgesehen.
- Bei dem Granulatreaktor und den beiden Großanlagen sind geringe bis große Mengen an Nitrifikanten enthalten.
- Es konnte nur bei den Proben der Großanlage der Firma VOWALON gezeigt werden, dass es zu einer eindeutigen Hemmung durch die ATH-Zugabe kam.
- Dazu bestätigten die visuelle Trübungsauswertung und die Werte der optischen Dichte das Vorhandensein von Nitrifikanten bei der Firma VOWALON.
- Ein Ammoniumabbau durch Nitrifikanten und somit auch ein guter HCN-Abbau sind gewährleistet.



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] Uhlig, K.: Polyurethan Taschenbuch. – 3. Auflage. – München: Carl Hanser Verlag, 2006
  
- [2] Cheng, Y.-D.; Liu, T.-Y.; Lin, S.-Y.: Cyanide-Induced Alterations to the Biophysical Conformations of the Isolated Fish Liver. Springer Verlag Niederlande. 2001, Heft 10, Nr. 2, S. 71-77
  
- [3] Brittain, T.; Greenwood C.; Johnson, A.: Mixed-Valence Cytochrome Oxidase-Formate Complex. - Biochem. J. (1977) 167, 531-534
  
- [4] Brandenburger, T.; Bajorat, T.: Fallbuch Biochemie. Thieme Verlag. 2006
  
- [5] Unbekannt: URL:<<http://www.koeba-sewifa.de/>>, verfügbar am 10.04.2010
  
- [6] Gemeinsames Ministerialblatt (GMBI): Bundesministerium für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit - Erste Allgemeine Verwaltungsvorschrift zum Bundes-Immissionsschutzgesetz (Technische Anleitung zur Reinhaltung der Luft – TA Luft) Vom 24. Juli 2002, Heft-Nr. 25 – 29, S. 511 – 605: Carl Heymanns Verlag KG Köln, 2002
  
- [7] Umweltbundesamt: Beste verfügbare Techniken in Anlagen der Textilindustrie. Umweltforschungsplan des Bundesministeriums für Umwelt, Naturschutz und Reaktorsicherheit. Forschungsbericht 200 94 329. UBA-FB 000325. Berlin. 2003
  
- [8] Unbekannt: URL:<<http://www.wikipedia.org/wiki/Textilveredlung>>, verfügbar am 02.08.2010

- [9] VDI 3478: Biologische Abgasreinigung – Biorieselbettreaktoren. VDI – Richtlinie 3478. Berlin: Beuth – Verlag, Stand 04.2008
- [10] Piyaprasit, C.: Entwicklung eines Systems zum mechanischen Biomasseaustrag bei Biorieselbettreaktoren. – 2005. – S. 36; Stuttgart, Universität Stuttgart – Institut für Siedlungswasserbau, Wassergüte- und Abfallwirtschaft, Abteilung Biologische Abluftreinigung, Dissertation, 2005
- [11] Hoffmann, J.; Viedt, H.: Biologische Bodenreinigung: Ein Leitfaden für die Praxis. – Berlin: Springer-Verlag, 1998
- [12] Landesanstalt für Umweltschutz (Hrsg.). Gesellschaft für Umweltverfahrenstechnik und Recycling; Sonnen; Trischler und Partner GmbH: Handbuch Bodenwäsche. – 1. Auflage. – Karlsruhe: 1993
- [13] Fritsche, W.: Mikrobiologie. 3. Auflage. – Berlin: Gustav Fischer Verlag, 2002
- [14] Stottmeister, U.: Biotechnologie zur Umweltentlastung. – 1. Auflage. – Wiesbaden: Teubner Verlag, 2003
- [15] Babst, F.: Die Anpassung von Mikroorganismen im Zusammenhang mit dem Auftreten von Sauerstoff auf der Erde. Fallstudie „Diversität der Mikroorganismen“, Bio-126, 2006
- [16] Bryniok, D.: <dieter.bryniok@igb.fraunhofer.de>: Biologischer Abbau von Cyanid und komplexen Cyanidverbindungen. URL: <www.info@igb.fraunhofer.de>, verfügbar am 13.09.2010
- [17] Schlegel, H. G.: Allgemeine Mikrobiologie. – 7. Auflage.- Stuttgart: Georg Thieme Verlag, 1992

- [18] Institut für Nachhaltige Abfallwirtschaft und Entsorgungstechnik.  
URL: < <http://iae.unileoben.ac.at/>>, verfügbar am 27.09.2010
- [19] WTW: Bestimmung des Biochemischen Sauerstoffbedarfs (BSB). URL:  
<[http://chemie.uni-lueneburg.de/wtw/bsb\\_d.pdf](http://chemie.uni-lueneburg.de/wtw/bsb_d.pdf)>, verfügbar am 27.09.2010
- [20] Kuhbier, S.: Charakterisierung der Selbstreinigungsprozesse und des Gewässerzustandes eines abwasserbelasteten Fließgewässers (Horloff/Vogelsberg) mit Hilfe von Sediment und Aufwuchs. – Marburg: Tectum Verlag, 2003
- [21] Hermann, S.; Fuhrland, M.: Zum Langzeiteinsatz von Schlauchwaagesystemen. (2006), AVN Heft-Nr. 4
- [22] Landesanstalt für Umweltschutz: Modellstandort Eppelheim – Mikrobiologie und angewendete Verfahren. – Baden-Württemberg: 2002
- [23] Normenausschuss Wasserwesen (NAW): Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlammuntersuchung. Anionen (Gruppe D) – Bestimmung von Cyaniden. DK 628.1/-128.2, DIN 38 405 Teil 13, 1981
- [24] Lozán, L. J.: Angewandte Statistik für Naturwissenschaftler. – 2. Auflage. – Hamburg: Paul Parey Verlag, 1992
- [25] Freeman, GB; Reucroft, PJ: Adsorption of HCN and H<sub>2</sub>O vapor mixtures by activated and impregnated carbons. Band 17, Heft 4, S. 313 – 316: Lexington, 2003

- [26] Schenk, B.; Wilke B. M: Cyanidadsorption an Sesquioxiden, Tonmineralien und Huminstoffen. In: Journal of Plant Nutrition and Soil Science. – Weinheim: WILEY-VCH Verlag. – 1984, Heft 6, S. 669-679
- [27] Van Lackum, A.: Untersuchungen zur biologischen Reinigung cyanwasserstoffhaltiger Abluftströme (Cyanidelimination). – 2009. – S. 40-41; Mittweida, Hochschule Mittweida - University of Applied Sciences, Fachbereich Mathematik/ Physik/ Informatik, Diplomarbeit, 2009
- [28] Sölter, K.; Weber, N.: Die Bedeutung der Säurekapazität auf Kläranlagen – Anwendungsbericht Ch. No. 77, 2000
- [29] Unbekannt: URL:< [http://www.aquakulturtechnik.de/Lexikon/b/biochemischer\\_sauerstoffbedarf.htm](http://www.aquakulturtechnik.de/Lexikon/b/biochemischer_sauerstoffbedarf.htm)>, verfügbar am 10.08.2010
- [30] Sahm, H.: Biologie der Methan-Bildung. In: Chemie Ingenieur Technik. – Verlag Chemie. – 1981, Heft 11, S. 854-863

## **8 Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit erkläre ich, dass die von mir erstellte Bachelorarbeit eigenständig geschrieben wurde.

Katrin Weise

Unterschrift:

Chemnitz, 2011-01-05